Zur Chemie des Hexachlorbicycloheptен-bis-hydroxymethylens und seiner cyclischen Sulfite

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Jean-Claude Hilscher

aus Paris

1962

Zur Chemie des Hexachlorbicycloheptен-bis-hydroxymethylens und seiner cyclischen Sulfite

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Jean-Claude Hilscher

aus Paris

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

1. Referent: Professor Dr. R. Riemschneider

2. Referent: Professor Dr. G. Manecke

Tag der mündl. Prüfung: 15.11.1961

Tag der Promotion: 28. Feb. 1962

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter der Leitung von

Herrn Professor Dr. R. R i e m s c h n e i d e r

am Lehrstuhl für Biochemie der Freien Universität Berlin angefertigt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. R. Riemschneider, an dieser Stelle für das der Arbeit jederzeit entgegengebrachte große Interesse sowie für die Bereitstellung der notwendigen Mittel herzlich zu danken.

ZUR CHEMIE DES HEXACHLORBICYCLOHEPTEN-BIS-HYDROXYMETHYLENS UND SEINER CYCLISCHEN SULFITE

INHALTSÜBERSICHT

Einleitung und Problemstellung

Theoretischer Teil

- Konstitution der Thiodanisomere
- Über die Lage der Kohlenstoffatome C_8 und C_9 des Diols
- Voraussetzungen zur Bildung von 7-Ringisomeren
- Diskussion über die theoretisch möglichen Isomerieformen
- Ramanspektren der Isomere
- Formelschemen

Experimenteller Teil

- Übersicht der hergestellten Verbindungen
- Allgemeine Bemerkungen zum experimentellen Teil und Versuche
- Weitere Versuche und Arbeitsweise

Zusammenfassung

Literaturhinweise

EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Diese Dissertation gehört in den Rahmen der Untersuchungen unseres Institutes, die sich mit den Verbindungen beschäftigen, deren Grundgerüst das Hexachlorbicycloheptensystem ist. Bei der vorliegenden Arbeit interessierte besonders die Frage nach der Isomerie des Hexachlorbicycloheptenbis-hydroxymethylen-cyclosulfits sowie den Beziehungen und Möglichkeiten von 7-Ringen am Hexachlorbicycloheptensystem. Bei den dargestellten Verbindungen sollte dem Auftreten von Isomeren besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden.

Das Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen wird vielfach auch als Thiodan bezeichnet und ist ein Insekticid der Dien-Gruppe. Zu dieser Gruppe gehören eine Reihe schon länger bekannter Verbindungen, wie Chlordan, Heptachlor, Aldrin und Dieldrin, die durch eine Diensynthese mit einer chlorhaltigen Komponente gebildet werden [1].

Das Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen-cyclosulfit läßt sich durch eine Diensynthese von Hexachlorcyclopentadien mit cis-Buten-2-diol (1,4)-diacetat, Verseifung dieses Esters und Umsetzung des gebildeten Diols mit Thionylchlorid zum Sulfit, herstellen [2]. Dieses so erhaltene Thiodan ist ein Gemisch aus zwei Isomeren der Summenformel $C_9H_6O_3SCl_6$.

Das Isomere mit dem Schmelzpunkt 208°-210°C wird in dieser vorliegenden Arbeit als Isomeres I, das mit dem Schmelzpunkt von 108°-110°C als Isomeres II bezeichnet. Für die Versuche wurde vielfach das Isomerengemisch verwandt, das auch so bezeichnet wird.

Geht man an eine Isomerieaufklärung heran, so muß erst die Konstitution festgelegt und dann die Konfiguration der einzelnen Isomere geklärt werden.

Aufgabe dieser Arbeit ist es, auf rein chemischem Wege die Vorarbeiten zu leisten, die notwendig sind, um durch physikalische Messungen eine sinnvolle Deutung der Feinstruktur der Thiodanisomere geben zu können.

THEORETISCHER TEIL

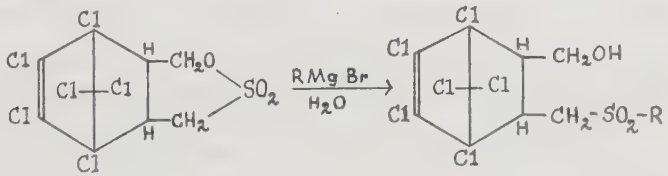
Konstitution der Thiodanisomere

Da die Thiodanisomere eine große Differenz in ihren Schmelzpunkten aufweisen, wurden, um sicher zu sein, daß nicht eines der Isomere dimer vorliegt, Molekulargewichtsbestimmungen (Versuch: 2) gemacht. Diese bestätigten die monomere Form der beiden Isomere.

Wie auf Grund der Entstehung des Thiodans (Versuch: 3) anzunehmen ist, müßten die Isomeren als cyclische Sulfite formuliert werden. Es setzt jedoch voraus, daß bei der Synthese keine Umlagerungen in einen Sulfonsäureester eintreten.

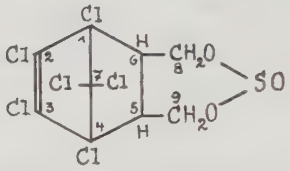
Um zu zeigen, daß es sich im vorliegenden Fall nicht um eine Sulfonsäureester-Sulfit-Isomerie handelt, wurden die beiden Isomere einzeln mit Äthylmagnesiumbromid behandelt (Versuche: 1 a und 1 b).

Wie Literaturbeispiele [3] zeigen, müßte der Sulfonsäureester in folgender Weise mit Gringardverbindungen reagieren.



Bei Sulfiten erhält man jedoch den schwefelfreien Alkohol, in diesem Fall das Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen, zurück. Dieses Diol wurde auch tatsächlich aus den beiden Isomeren dargestellt. Zur Charakterisierung dieser Diole wurde das Formaldehydderivat [4] gemacht.

Wir können damit b e i d e Thiodanisomere als ein 1,2,3,4,7,7-Hexachlor-bicyclo (2.2.1)-hepten-(2)-bis-[hydroxymethylen-(5,6)]-cyclosulfit der Formel



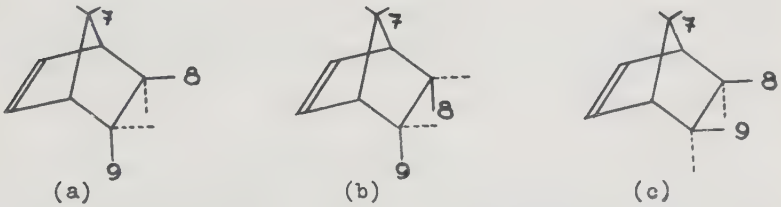
ansehen.

Für die Konstitution eines Sulfites bei den beiden Isomeren sprachen auch die analytischen Untersuchungen [4], besonders die oxydative, alkalische Verseifung der einzelnen Thiodanisomeren zum Sulfation, verbunden mit den Versuchen, die cyclischen Sulfitester, unter analogen Bedingungen, zu der cyclischen Sulfatestern zu oxydieren.

Über die Lage der Kohlenstoffatome C_8 und C_9 des Diols

Da die Konstitution des Thiodans nunmehr als gesichert angesehen werden kann, erhebt sich als nächstes die Frage, in welcher Weise der Sulfit-7-Ring an dem starren Hexachlorbicycloheptensystem sitzt, d.h. es ist zu untersuchen, in welcher Lage die Kohlenstoffatome C_8 und C_9 des Ausgangsdiols zu dem Brückenkohlenstoffatom C_7 stehen.

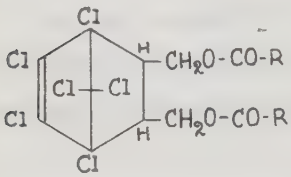
Diese beiden Kohlenstoffatome C_8 und C_9 können theoretisch drei verschiedene Stellungen haben, und zwar: trans (a), endo-cis (b) und exo-cis (c). Somit müßte es drei entsprechende Diole geben.



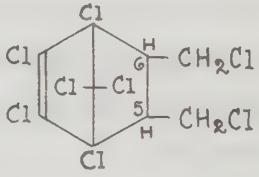
Die Synthese des Diols (Versuch: 1c) aus dem Hexachlorbicyclohepten-o-dicarbonsäureanhydrid mit Lithiumaluminiumhydrid spricht gegen die trans-Form des Hexachlorbicycloheptenbis-hydroxymethylens. Da auch die Diolsynthese aus Hexachlorcyclopentadien und cis-Buten-2-diol (1,4)-diacetat und anschließender Verseifung dasselbe Diol vom Schmelzpunkt 205°-207°C gab, kann man die trans-Form ausscheiden.

Der Schmelzpunkt des Diols ist nicht ganz scharf. Es wurden deshalb eine Reihe von Stoffen hergestellt, die zeigen sollen, daß das Diol einheitlich, also kein Isomerengemisch von endo- und exo-Diol, ist. Zur Charakterisierung wurde das Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen mit Chloracetylchlorid zum Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen-

di-(chloracetat) (Versuch: 4) und mit Benzoylchlorid zum Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen-dibenzoat (Versuch: 5) umgesetzt. Das Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen-dibenzoat wurde in äthanolischer Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure in das Ausgangsdiol zurückgeführt. Als weitere Verbindung wurde aus dem Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen noch das Hexachlorbicyclohepten-bis- [chlormethylen-(5,6)] (Versuch: 6) synthetisiert.



R = CH_2Cl bzw. C_6H_5



Dabei konnte kein Isomeres dieser Stoffe gefunden werden. Es ist also anzunehmen, daß nur e i n D i o l mit dem Schmelzpunkt 205°-207°C existent ist.

Dieses Diol wurde auch aus der Hexachlorbicyclohepten-o-dicarbonsäure durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid (Versuch: 1d) gewonnen.

Sowohl das Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen, das aus Hexachlorcyclopentadien und cis-Buten-2-diol (1,4)-diacetat, als auch das Diol, welches aus der Hexachlorbicyclohepten-o-dicarbonsäure gewonnen wurde, ergaben bei Umsetzungen mit Thionylchlorid (Versuch: 3) das Isomerengemisch. Dieses konnte in beiden Fällen getrennt werden und erwies sich als die identischen Isomeren I und II.

Diese Isomeren wurden einzeln mit Lithiumaluminiumhydrid in das Ausgangsdiol zurückgeführt (Versuche: 1e und 1 f) und die Diole durch das Formaldehydderivat [4] charakterisiert.

Eine weitere Methode, das Isomerengemisch zu verseifen, wurde dadurch erhalten, daß man es mit verdünnter Essigsäure längere Zeit kocht (Versuch: 1g). Auch hierbei wurde dasselbe Diol gefunden.

Ersetzte man das Wasser, im Versuch: 1g, durch Wasserstoffsuperoxyd, so konnte man neben dem Hexachlorbicycloheptenbis-hydroxymethylen noch den Diessigsäureester des Diols (Versuch: 7) erhalten. Es ließen sich jedoch auch hier keine isomeren Diessigsäureester nachweisen.

Die Vermutung [5], daß durch Thionylchlorid eine Umlagerung eines Teils des Diols zur exo-Form stattfindet und bei der Abspaltung des Thiodanschwefels diese wieder in die stabilere Form zurücklagert, erwies sich als nicht sehr wahrscheinlich.

So gelang es, das Thiodanisomerengemisch auch durch Umesterung von Dimethylsulfit mit dem Hexachlorbicycloheptenbis-hydroxymethylen darzustellen (Versuch: 8), was wiederum Umlagerungen bedingen würde.

Das Isomerengemisch konnte nicht direkt durch Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure in die Hexachlorbicycloheptano-dicarbonsäure zurückverwandelt werden. Auf der Oxydationsstufe eines sterisch einheitlichen Hexachlorbicyclohepten-γ-laktons (siehe Formelschema 1, S.30) blieb die Reaktion stehen (Versuch: 9). Auch eine Oxydation des Diols mit konzentrierter Salpetersäure führte nur zu dem Lakton (Versuch: 10), welches identisch mit dem aus dem Isomerengemisch gewonnenen Lakton war. Dieses Hexachlorbicyclohepten-γ-lakton erwies sich als eine gegen Säuren außerordentlich widerstandsfähige Verbindung, so daß selbst ein 36-stündiges

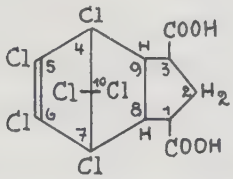
Kochen mit einem Schwefelsäure-Salpetersäure-Gemisch oder ein 15-stündiges Erhitzen bei 180°C in HBr-Eisessig keine Veränderung bewirken konnten. Dieses Lakton zeigte jedoch, wie fast alle Verbindungen dieser Gruppe, besonders die unsymetrisch am Hexachlorbicycloheptensystem substituierten, eine recht große Empfindlichkeit gegenüber Alkalie. Schon kurzes Stehen einer alkalischen, wässrig-alkoholischen Laktonlösung bei Zimmertemperatur rief Zersetzung, unter Chlorabspaltung und Braunwerden der Lösung, hervor. Dieser Lakton-5-Ring konnte erst mit Chromsäure in Eisessig-Schwefelsäure-Gemisch und einstündigem Erhitzen zur bekannten Hexachlorbicyclohepten-o-dicarbonsäure (Versuch: 11) aufoxydiert werden.

Durch diesen oben beschriebenen Reaktionscyclus (siehe Formelschema 1, S.*30*) wurde bewiesen, würde man nicht bei fast jeder Reaktion eine Umlagerung annehmen, daß sich die beiden Thiodanisomere nur von einem Diol ableiten. Es nehmen damit die beiden Kohlenstoffatome C_8 und C_9 des Thiodan-7-Ringes in beiden Isomeren die gleiche cis-Stellung ein.

Es wurde ferner gezeigt, daß sich das Diol von der bekannten Hexachlorbicyclohepten-o-dicarbonsäure ableitet. Diese ist, wie chemische Untersuchungen und Dipolmessungen, die in unserem Institut durchgeführt wurden, sterisch einheitlich und der endo-cis-Konfiguration [6] zuzuordnen.

Bemerkt sei hier noch, daß ein Versuch (Nr.12), durch Oxydation von Aldrin mit konzentrierter Salpetersäure zu dieser endo-cis-Hexachlorbicyclohepten-o-dicarbonsäure zu gelangen, auf der Stufe der sehr stabilen 4,5,6,7,10,10-

Hexachlor-4,7-methylen-1,2,4,7,8,9-hexahydroinden-1,3-dicarbonsäure stehen blieb.



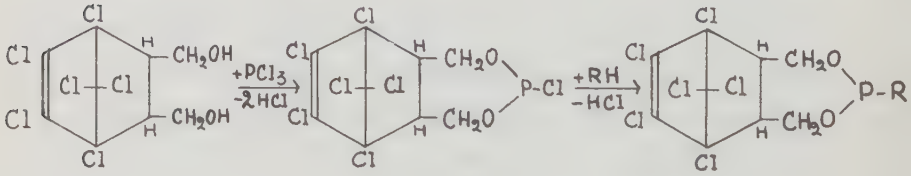
Eine weitere Oxydation mit Chromsäure in Eisessig gelang nicht. Diese Dicarbonsäure erwies sich jedoch als identisch mit dem Oxydationsprodukt vom Hexachlortricyclopentadien [7].

Voraussetzungen zur Bildung von 7-Ringisomeren

Im folgenden wurde die Frage untersucht, welche Fakten dafür verantwortlich zu machen sind, daß ein an sich beweglicher 7-Ring in nicht ineinander überführbare Isomere vorliegt, wie es beim Thiodan der Fall ist.

Eine wichtige Rolle spielt bei dieser Isomerie das Schwefelatom. So bildet das bereits bekannte Acetal [4] aus dem Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen mit Formaldehyd nur ein Isomeres. Auch Modellsubstanzen, die einen phosphorhaltigen 7-Ring darstellen, gaben nur eine Form.

So wurde das Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen mit Phosphortrichlorid umgesetzt (Versuch: 13) und das ölige Produkt dann mit Methanol zu dem Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen-cyclophosphorigsäure-P-methylester (Versuch: 14) und mit Diäthylamin zum Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen-cyclophosphorigsäureester-P-(diäthylamid) (Versuch: 15) umgesetzt.



$R = -OCH_3$ oder $-N(C_2H_5)_2$

Eine weitere Bedingung zur Bildung von 7-Ringisomeren ist das Vorhandensein von Chloratomen am Bicycloheptensystem.

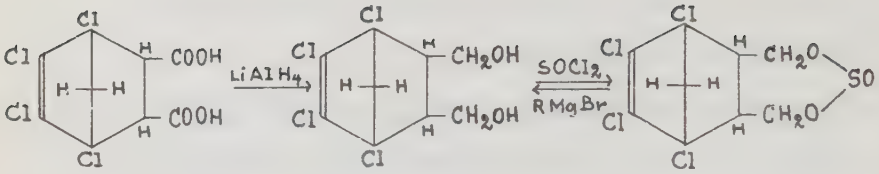
Nach R. Riemschneider und Mitarbeitern [8] zeigte es sich, daß die Umsetzung des chlorfreien endo-cis-Diols mit

Thionylchlorid nur e i n cyclisches Sulfit mit einem Schmelzpunkt von 57°C ergab.

Dieses Ergebnis regte zur Frage an, ob es sich beim Hexachlorbicycloheptен-bis-hydroxymethylen-cyclosulfit um einen Sonderfall einer Isomerie handelt, d.h. ob unbedingt sechs Chloratome am Bicycloheptensystem die Voraussetzung zur Bildung von Isomeren ist, oder ob schon eine geringere Anzahl von Chloratomen zu Isomeren führen kann.

Als wichtige Modellsubstanz wurde die dem Hexachlorbicycloheptен-bis-hydroxymethylen-cyclosulfit analoge chlorärmere Tetrachlor-Verbindung hergestellt. Die Wahl fiel auf diese Verbindung, da bei der pentachlorierten bzw. den weniger chlorierten Verbindungen durch die Diensynthese eine Anzahl unerwünschter Isomere auftreten könnten.

Aus 1,2,3,4-Tetrachlorcyclopentadien [9] und Maleinsäureanhydrid wurde die Tetrachlorbicycloheptен-o-dicarbonsäure dargestellt und diese analog der Hexachlorbicycloheptен-o-dicarbonsäure mit Lithiumaluminiumhydrid zum Tetrachlordiol reduziert (Versuch: 16). Dieses wurde mit Thionylchlorid umgesetzt und ergab zwei isomere cyclische Sulfite (Versuch: 17). Um die Konstitution dieser Tetrachlorbicycloheptен-bis-hydroxymethylen-cyclosulfite zu sichern, wurden sie analog den Isomeren I und II mit Äthylmagnesiumbromid in das Ausgangsdiol zurückverwandelt (Versuch: 18). Diese Tetrachlorthiodanisomere schmelzen bei 204°-206°C und ab 167°C.



Eine Reihe weiterer interessanter Versuche zeigten, in welchen engen Grenzen sich diese 7-Ringisomerie bewegt. Auf der Suche nach Modellsubstanzen mit schwefelhaltigen 7-Ringen wurden die Wasserstoffatome am Kohlenstoffatom C_8 substituiert.

Durch Umsetzung des Hexachlorbicyclohepten-γ-laktons mit Methylmagnesiumbromid (Versuch: 19) und Phenylmagnesiumbromid (Versuch: 20) erhielt man das Hexachlorbicyclohepten-8,8-dimethylhydroxymethylen-o-hydroxymethylen sowie das Hexachlorbicyclohepten-8,8-diphenylhydroxymethylen-o-hydroxymethylen. Setzte man diese beiden Verbindungen mit Thionylchlorid um, so machten sich zwei konkurrierende Reaktionen bemerkbar. Zum Ersten wirkte das Thionylchlorid veresternd und zum Zweiten verätherend unter Wasserentzug aus den Diolen.

Die Umsetzung des Laktons mit Äthylmagnesiumbromid (Versuch: 21) führte nicht eindeutig zu einem Diol und wurde aus diesem Grunde nicht mit Thionylchlorid weiter behandelt.

Gab das Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen mit Thionylchlorid noch zwei cyclische Sulfite (Versuch: 3), so zeigte sich, daß das dimethylsubstituierte Diol nur ein cyclisches Sulfit, darür aber außerdem noch den entsprechenden cyclischen, schwefelfreien Äther (Versuch: 22) ergab.

Neben der Veresterung wirkte hier das Thionylchlorid wasserentziehend. Bei dem Diphenyldiol wurde die Veresterung ganz zurückgedrängt und es entstand in glatter Reaktion nur noch der cyclische Äther (Versuch: 23). (Siehe Formelschema 2,S31)

Diese Versuche zeigen, daß der Einfluß der Substituenten auf die Ringbildung sehr groß ist. Die beiden Methylgruppen scheinen eine solche Verzerrung auf den Ring auszuüben, daß nur noch ein Isomeres gebildet werden kann, während die schweren Benzolkerne eine 7-Ringbildung schon nicht mehr zulassen.

Um den cyclischen Äther des Hexachlorbicycloheptен-bis-hydroxymethylens zu erhalten, muß man andere Wege gehen. Er bildet sich beim Erhitzen von Hexachlorbicycloheptен-bis-hydroxymethylen mit Dimethylsulfat (Versuch: 24) in Benzol. Dieser Äther zeigt den gleichen Schmelzpunkt wie der von N.O.Brace synthetisierte cyclische Äther aus dem Hexachlorcyclopentadien und 2,5-Dihydrofuran [10].

Dieser Versuch zeigt ferner, wie auch einige andere, daß die Bildung eines Hexachlorbicycloheptен-bis-hydroxymethylen-cyclosulfates nicht möglich ist. Die Reaktionen weichen entweder zu anderen Stoffen aus (Vgl.auch Versuch 7 und 9), oder man erhält das Ausgangsdiol zurück.

Es kann also gesagt werden, daß ganz bestimmte Voraussetzungen zur Bildung von 7-Ringisomeren am Bicycloheptensystem nötig sind. Es müssen:

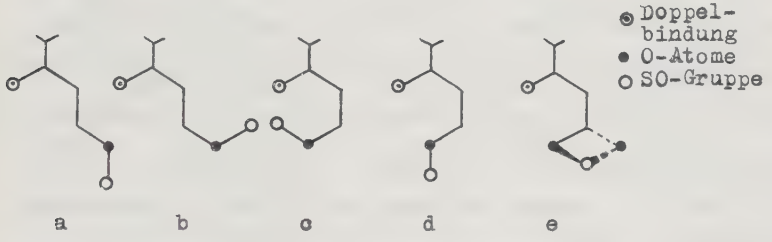
1. Genügend Chloratome am Bicycloheptensystem sein. Diese üben wahrscheinlich gewisse Einflüsse auf die Spannungsverhältnisse des 7-Rings aus.

2. Ein Schwefelatom im 7-Ring eingebaut sein.

3. Dürfen an den Kohlenstoffatomen C_8 und C_9 nicht zu große Substituenten sein, da sonst die Veresterungsreaktion zu Gunsten einer innermolekularen Wasserabspaltung ausweicht.

Diskussion über die theoretisch möglichen Isomerieformen

Bei den weiteren Betrachtungen der Thiodanisomerie erhebt sich als erstes die Frage nach der Zahl der theoretisch möglichen Isomere. Der 7-Ring kann durch die Sauerstoff- und Schwefelbindungswinkel innerhalb einer sterischen Reihe, z.B. der endo-cis Reihe, 5 verschiedene Raumlagen einnehmen. Es gibt 4 symetrische (a-d) und eine unsymetrische (e) Form des Rings.



Seitenansichten der Thiodanisomere

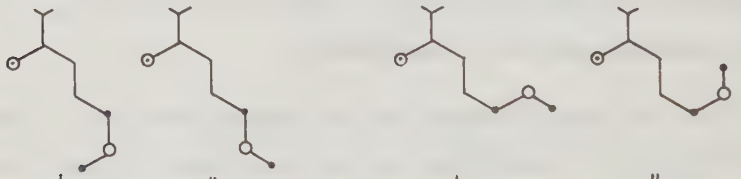
Die Zahl der möglichen räumlichen Isomere verdoppelt sich durch die Lage des freistehenden Sauerstoffatoms am Schwefel, das sowohl in cis- als auch in trans-Stellung zur Endomethylenbrücke stehen kann.

Beim Bau dieser Isomere mit den Atomkalotten von Stuart und Briegleb [x] ergab sich, daß aus sterischen Gründen die Raumstruktur (c) nicht möglich ist. Die Struktur (d) ist im Modell noch gerade darstellbar, jedoch in Natura sehr unwahrscheinlich, da hier sich zwei negative Zentren sehr nahe kommen. Es handelt sich einmal um die π-Elektronenwolke der Doppelbindung und zum anderen um die vier einsamen Elektronenpaare der beiden Sauerstoffatome, die sich gegenseitig abstoßen müßten, besonders, da energieärmere Raumlagen möglich sind.

[x]) Die mit diesen Modellen nicht darstellbare Endomethylenbrücke wurde durch drei C-Kalotten angedeutet.

Die Formel (e) soll eine unsymetrische, schräge Lage der SO_3-Gruppe in Bezug auf die beiden endo-cis-Kohlenstoffatome C_8 und C_9 andeuten. Diese Form läßt sich aus den beiden Formen (a) und (b) an den Modellen drücken, springen jedoch bei Kugel-Stab-Modellen in die symetrischen Formen zurück. Man könnte sie wohl nur als "Zwischenraumlagen" bei hohen Temperaturen ansehen.

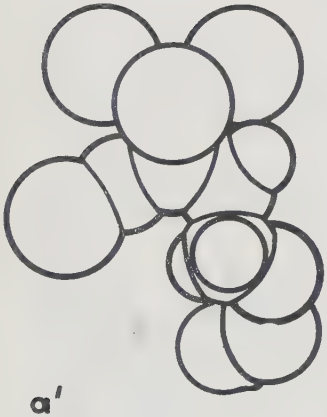
Bei einer weiteren Diskussion der Zuordnung der Isomeren I und II zu den Formeln (a) und (b) muß man die Stellung des freien Sauerstoffatoms berücksichtigen. Man erhält die Formelbilder (a', a", b', b") (Siehe auch S.23'), unter denen die beiden Isomeren zu suchen sind. Da das chemische Verhalten, wie die Versuche zeigten, der beiden Thiodanisomere gleich ist, müssen zur weiteren Klärung der Isomeriefrage die physikalischen Eigenschaften herangezogen werden, die zum Teil recht große Unterschiede aufweisen.



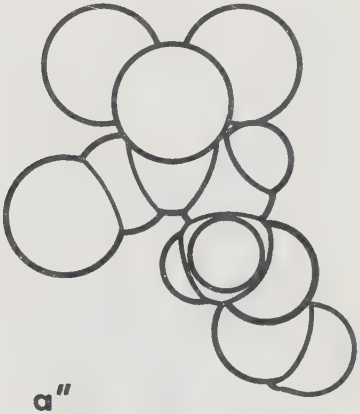
a' a" b' b"

Bekannterweise sind Schmelzpunkt und Molvolumen stark von der Symetrie bzw. Verzweigung der Verbindungen abhängig. So schmilzt z.B. p-Dichlorbenzol bei 53°C (D: 1,458), während die entsprechende o-Verbindung bei -17,5°C (D: 1,305) und die m-Verbindung bei -24,8°C (D: 1,288) schmilzt. Betrachtet man als weiteres Beispiel auch die Fumarsäure und die Maleinsäure, so schmilzt die Fumarsäure bei 286°-287°C, hat eine Dichte von 1,635 und verestert sich schneller als Maleinsäure [11], welche bei 130,5°C schmilzt und eine kleinere Dichte (D: 1,609)

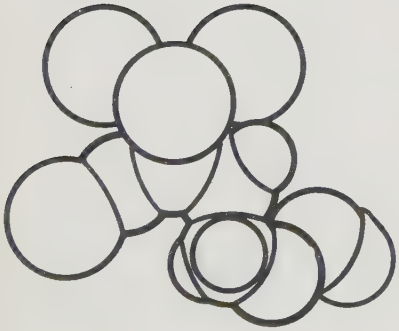
RAUMERFÜLLUNG DER FORMELBILDER (a', a'', b', b'')
SEITENANSICHTEN



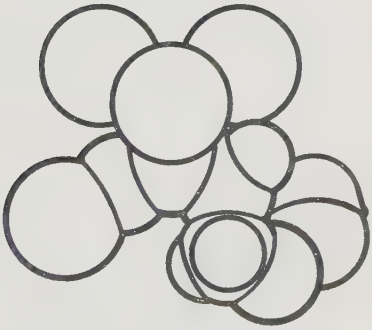
a'



a''

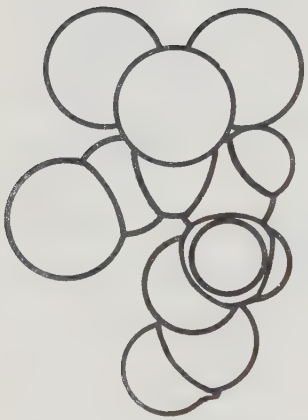


b'

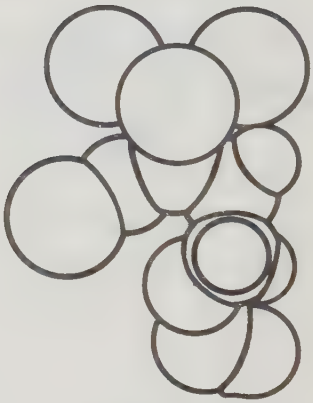


b''

FORMELBILD (d) UNTER BERÜCKSICHTIGUNG
DES FREISTEHENDEN O-ATOMS AM SCHWEFEL



d'



d''

besitzt. Auch ist Maleinsäure löslicher als Fumarsäure in den entsprechenden Lösungsmitteln. Gleiche Tendenzen zeigen auch die Dimethylester dieser beiden Säuren.

Tabelle 1

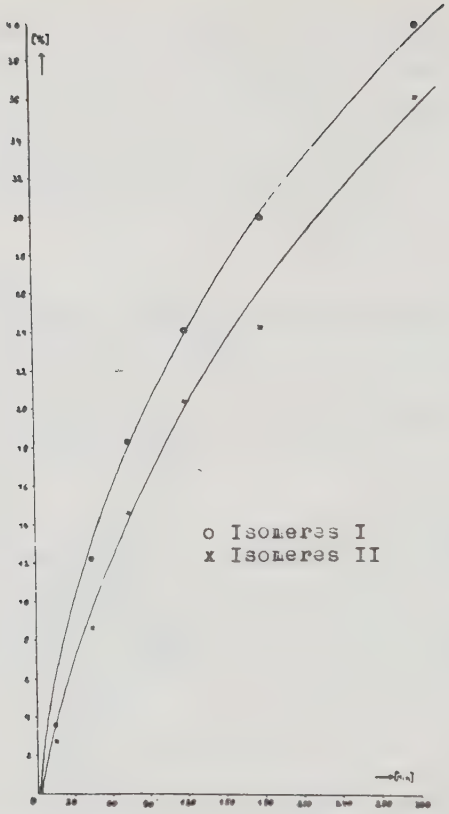
Isomeres	Fp.	Dichte	Molvolumen	Verseifung	Löslichkeit
I	208-10°	1,881	216,3	schneller	schlechter
II	108-10°	1,792	227,1	langsamer	besser

Eine Verseifung der einzelnen Thiodanisomeren zeigte (Versuch: 25), daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei dem Isomeren I größer ist als bei dem Isomeren II (siehe graphische Darstellung S.25).

Wie Tabelle 1 zeigt, treten im Schmelzpunkt, Molvolumen und Löslichkeit auch gleichgerichtete Differenzen bei den Isomeren auf. Recht beträchtliche Unterschiede weisen ferner die Ramanspektren auf, die nach der Methode von B.Schrader [14] aufgenommen wurden (siehe Tabelle 2,S.28).

Bei einer Diskussion über die Zuordnung der Banden im Ramanspektrum muß man voraussetzen, daß die Einwirkungen der Kristallgitterkräfte so klein sind, daß man sie gegenüber den Kräften der Bindung vernachlässigen kann.

Die Banden, die sich im Bereich von 480 cm^{-1} bis 750 cm^{-1} befinden, können wohl den SO-Deformationsschwingungen zugeordnet werden. Jedoch ist zu bedenken, daß die Gerüstschwingungen des Bicycloheptensystems sich auch in diesem Bereich



Alkalische Verseifung der Isomere

befinden. Die Linie bei 620 cm^{-1} gehört wahrscheinlich zu diesen Gerüstschwingungen, da sie sowohl beim Dimethylsulfit als auch beim Diäthylsulfit nicht auftritt.

Die eigentlichen Valenzschwingungen der SO-Bindungen dürften wohl bei 1100 cm^{-1} bis 1200 cm^{-1} liegen. So weisen außer den Sulfiten (1200 cm^{-1}) das SO_2 bei 1146 cm^{-1}, $SOCl_2$ bei 1229 cm^{-1} und das SO_2Cl_2 bei 1180 cm^{-1} Banden auf [12].

Die Banden bei 1600 cm^{-1} dürften wohl eindeutig der Doppelbindung zuzuordnen sein.

Die Linien bei 2930 cm^{-1} und 2940 cm^{-1} kann man der $\nu_{\geq CH}$-Schwingung, die bei 2960 cm^{-1} und 2967 cm^{-1} der $\nu_{-CH_2 sym.}$-Schwingung und die bei 2986 cm^{-1} und 2999 cm^{-1} der $\nu_{-CH_2\ asym.}$-Schwingung zuordnen. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die meisten Banden nach höheren Wellenzahlen hin verschoben sind, was auf Ringspannungen deutet. Diese Tendenz zeigt sich besonders bei dem Spektrum des Isomeren II, so daß man annehmen könnte, daß hier der 7-Ring gespannter als im Isomeren I ist.

Beim Vergleich der beiden Isomere findet man, daß die Valenzschwingungen der $\geq CH$-Bindung eine gewisse Differenz aufweist, die sich bei der Schwingung der $-CH_{2 asym.}$-Bindung verstärkt. Im δ_{SO}-Bereich treten jedoch schon ganz erhebliche Änderungen im Spektrum auf. Man kann daraus schließen, daß sich die Isomerie in diesem Molekülteil befindet und noch gewisse Ausstrahlungen auf die Bindungsverhältnisse der $\geq CH$- und $-CH_2$-Gruppen des Moleküls hat.

Vergleicht man das Spektrum des Dimethylsulfits und Diäthylsulfits mit denen der Isomere, so findet man, daß beim Isomeren II eine bessere Übereinstimmung der Wellenzahlen vorliegt als beim Isomeren I, besonders wenn man die Tendenz, die durch die Ringspannung hervorgerufen wird, mit berücksichtigt. Man kann also sagen, daß die Struktur des Isomeren II denen der offenen Sulfite mehr ähnelt.

Unter Berücksichtigung dieser physikalischen Daten kann man wohl aussagen, daß das Isomere I eine spannungsfreiere und symetrischere Struktur besitzt als das Isomere II.

Tabelle 2

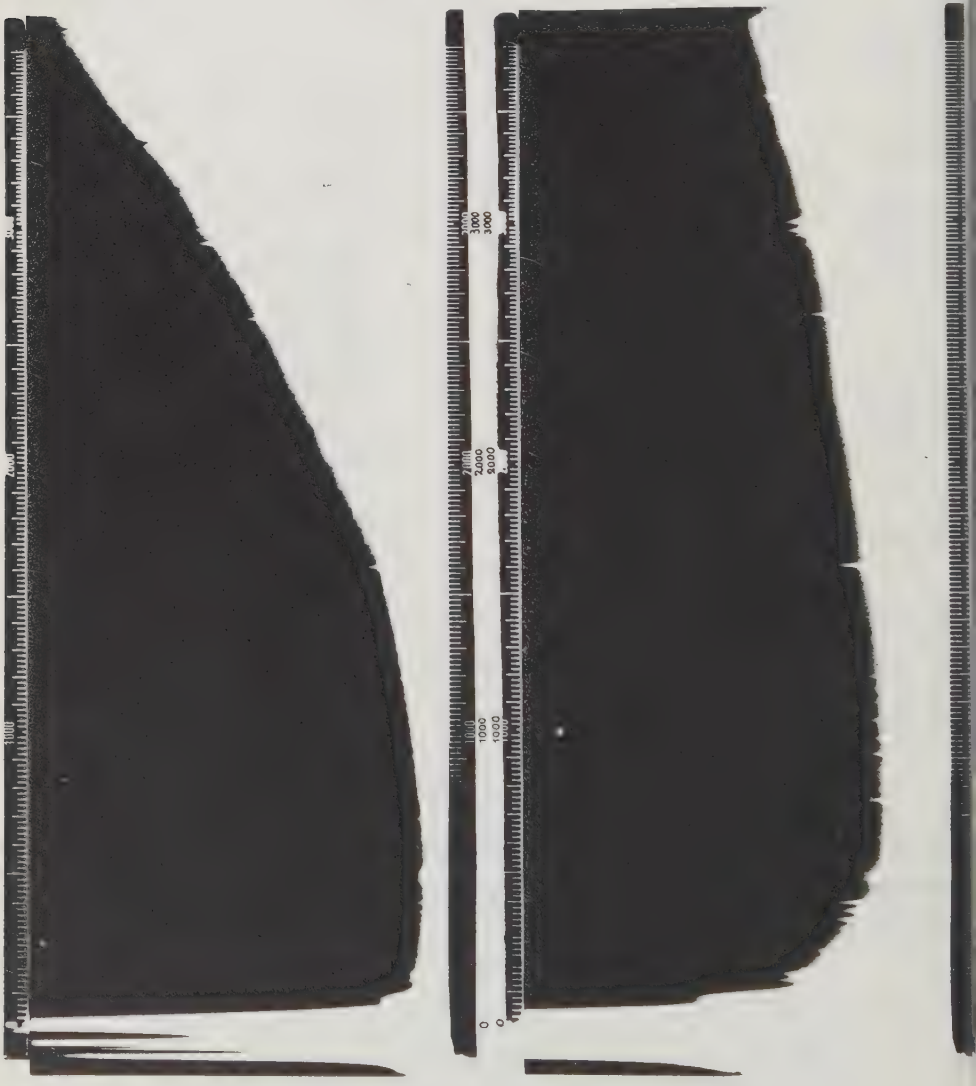
Ramanspektren der Isomere

meres I	Isomeres II	Dimethylsulfit	Diäthylsulfit	Zuordnung
cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	
17 (3)	311 (4)			
	343 (4)			
78 (3)	373 (4)			
02 (4)	401 (4)			
		410	410 (1)	
		443		Gerüst-
80 (3)	468 (2) ?			und
	538 (2)	583	581 (1)	SO-Deformati-
	585 (2)			onsschwingun-
20 (3)	620 (3)			
95 (4)		692		
		732	728 (3)	gen
	750 (5)		737 (3) ?	
	792 (2)		823 (0) ?	
	861 (2)		890 (0) ?	
10 (4)	910 (5)	978	944 (0) ?	
	990 (4)		1003 (3)	
35 (4)	1035 (4)			
58 (2)	1099 (4)	1059	1099 (1)	
90 (5)	1190 (5)			$\nu_{S \rightarrow O}$
42 (5) ?	1240 (4) ?	1200	1200 (1)	
		1440	1277 (0)	
00 (6)	1460 (5)		1447 (3)	
	1602 (6)			$\nu_{C = C}$
50 (10)			2870 (1)	
			2934 (3)	$\nu_{\equiv CH}$
0 (5)	2940 (8)			
7 (5)	2960 (10)	2950		ν_{-CH_2} sym.
6 (7)			2980 (3)	
	2999 (10)			ν_{-CH_2} asym.
	3012 (7) ?	3000		

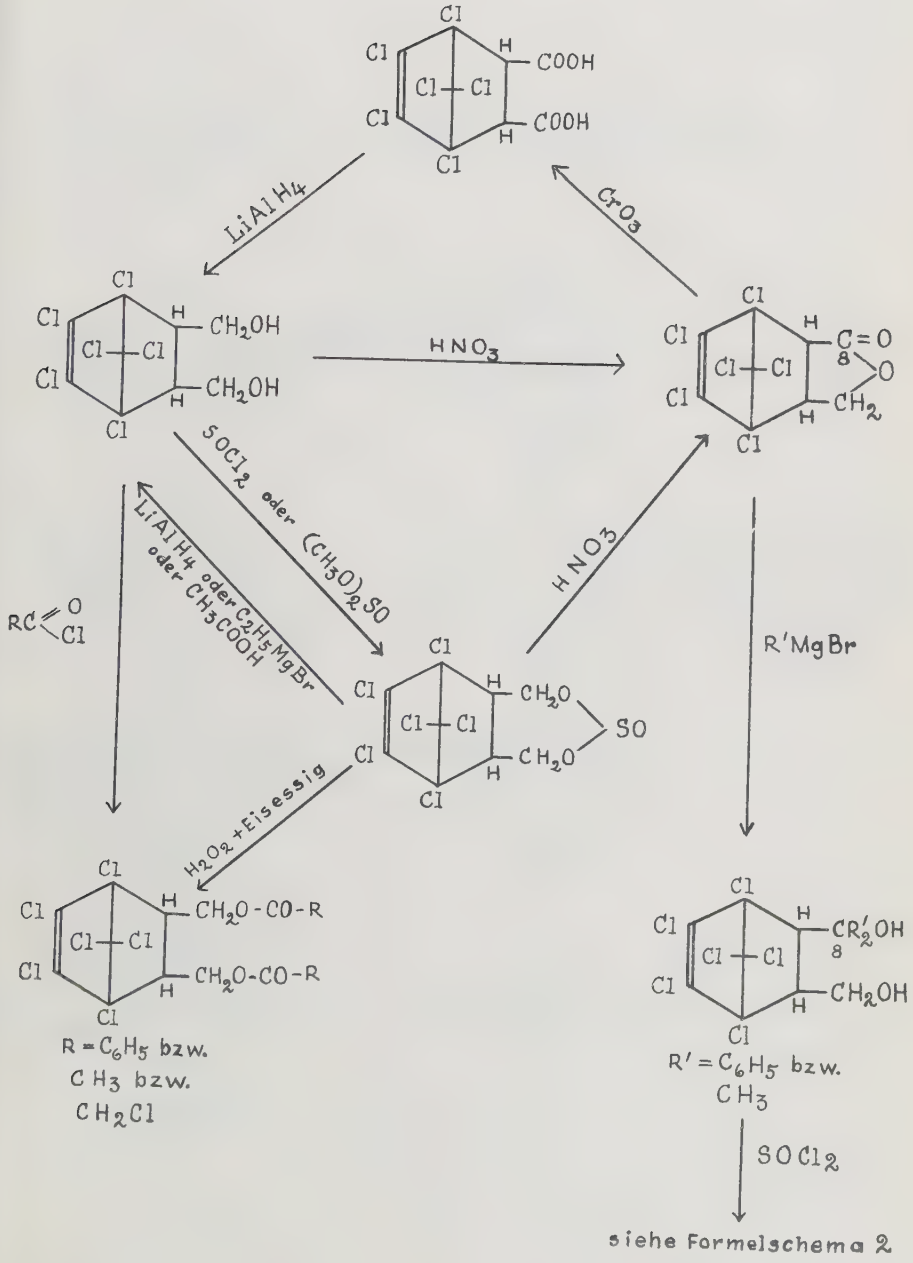
en Klammern wurden die geschätzten Intensitäten angegeben. Als
leichssubstanzen wurde das Dimethylsulfit [12] und das Diäthyl-
it [13] angegeben.

Ramanspektren der Isomere

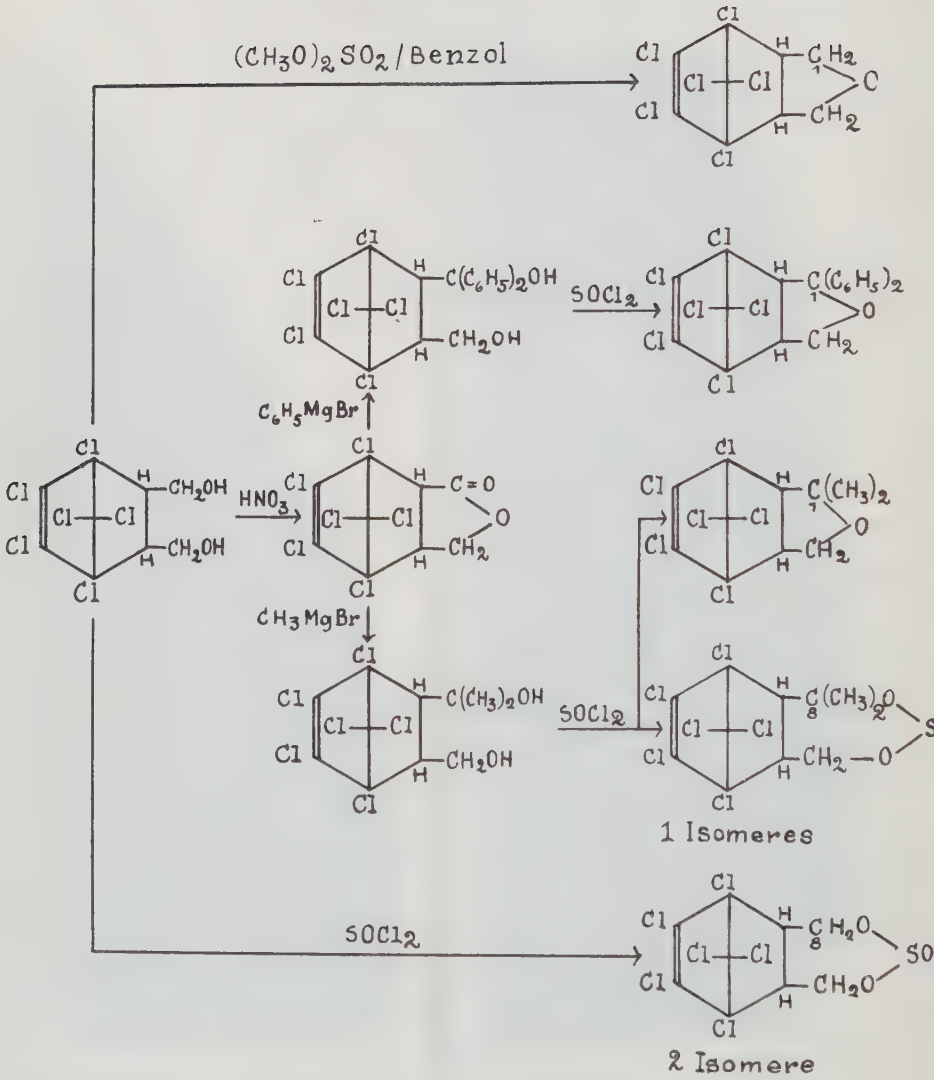
Isomeres I (208-10°) Isomeres II (108-10°)



Formelschema 1



Formelschema 2



EXPERIMENTELLER TEIL

Tabelle 3

Übersicht der hergestellten Verbindungen

Versuchs-nummer :	Name der Verbindung :	Formel :	Mol.-Gew.	Fp.:	Kri scl ter
1a-g	Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen	$C_9H_8O_2Cl_6$	360,905	205-7	Nad
3 u.8	Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylencyclosulfit	$C_9H_6O_3Cl_6S$	406,935	208-10 108-10	Nad u.l mer
4	Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen-di(chlor-acetat)	$C_{13}H_{10}O_4Cl_8$	513,876	58-60	Kri
5	Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen-dibenzoat	$C_{23}H_{16}O_4Cl_6$	569,120	117-8	Nad
6	Hexachlorbicyclohepten-bis-[chlormethylen-(5,6)]	$C_9H_6Cl_8$	397,803	103-5	Kri
7	Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen-diacetat	$C_{13}H_{12}O_4Cl_6$	444,971	103-5	Taf
9 u.10	Hexachlorbicyclohepten-γ-lakton	$C_9H_4O_2Cl_6$	354,873	263-4	Kri
11	Hexachlorbicyclohepten-o-dicarbonsäure	$C_9H_4O_4Cl_6$	388,873	232-3	Kri
12	Hexachlor-4,7-methylen-hexahydro-inden-1,3-dicarbonsäure	$C_{12}H_8O_4Cl_6$	428,936	264-5	Kri
13	Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen-cyclophosphorigsäureester-chlorid	$C_9H_6O_2Cl_7P$	425,321	—	hel gel Öl, gro pis
14	Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen-cyclophosphorigsäure-P-methylester	$C_{10}H_9O_3Cl_6P$	420,899	143-5	Nad hyg
15	Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen-cyclophosphorigsäureester-P-(diäthylamid)	$C_{13}H_{16}O_2NCl_6P$	461,993	106-7	Nad
16 u.18	Tetrachlorbicycloheptenbis-hydroxymethylen	$C_9H_{10}O_2Cl_4$	292,007	140-1	Nad
17	Tetrachlorbicycloheptenbis-hydroxymethylen-cyclosulfit	$C_9H_8O_3Cl_4S$	338,037	204-6 ab 167	Kri

ersuchs-ummer	Name der Verbindung :	Formel :	Mol.-Gew.:	Fp.:	Eigen-schaf-ten:
19	Hexachlorbicyclohepten-8,8-dimethylhydroxymethylen-o-hydroxymethylen	$C_{11}H_{12}O_2Cl_6$	388,958	160-1	Krist.
20	Hexachlorbicyclohepten-8,8-diphenylhydroxymethylen-o-hydroxymethylen	$C_{21}H_{16}O_2Cl_6$	513,100	191-3	Tafeln
22	Hexachlorbicyclohepten-8,8-dimethylhydroxymethylen-o-hydroxymethylen-cyclosulfit	$C_{11}H_{10}O_3Cl_6S$	435,008	189(Z)	Krist.
22	Hexachlorbicyclohepten-1,1-dimethylhydrofuran	$C_{11}H_{10}OCl_6$	370,942	76-8	Krist.
23	Hexachlorbicyclohepten-1,1-diphenylhydrofuran	$C_{21}H_{14}OCl_6$	495,084	166-7	Nadeln
24	Hexachlorbicyclohepten-tetrahydrofuran	$C_9H_6OCl_6$	342,889	221-6 (Z)	Krist.

Allgemeine Bemerkungen zum experimentellen Teil:

Die Schmelzpunkte wurden im Schmelzpunktapparat, der mit konzentrierter Schwefelsäure und Natriumnitritzusatz gefüllt war, ermittelt. Der meistens angegebene Schmelzbereich bezieht sich auf den Augenblick des Zusammenlaufens der Substanz bis zur klaren Schmelze im Schmelzpunktsröhrchen.

Bei Umkristallisationen aus Lösungsmittelgemischen wurde immer in folgender Weise verfahren: Die Substanz wurde in einem Überschuß des leichtlöslichen Lösungsmittels gelöst, dann wurden einige ccm eines höher siedenden Lösungsmittels zugefügt, in dem die Substanz schwerlöslich ist. Das Becherglas wurde dann zum Eindunsten und Kristallisieren offen stehen gelassen.

Die Reindarstellung der Substanzen bereitete erhebliche Schwierigkeiten, da der bei den Reaktionen meist unverändert gebliebene große Hexachlorbicycloheptenrest weitgehendst die Löslichkeitseigenschaften mitbestimmte, so daß die Substanzen meist erst nach zehnmaligem Umkristallisieren sauber waren. Die Suche nach Isomeren in den Mutterlaugen stellte eine weitere Schwierigkeit dar, die noch dadurch erhöht wurde, daß die Verbindungen dieser Klasse keinen scharfen Schmelzpunkt aufweisen, was besonders die Schmelzpunktserkennung im Kofler-Schmelzpunktsapparat behinderte oder unmöglich machte.

Das Auffinden der geeigneten Reaktionsbedingungen wurde vielfach dadurch erschwert, daß Reaktionen im alkalischen Medium, wegen der häufig damit verbundenen Halogenabspaltung, nicht durchgeführt werden konnten.

Versuch: 1

Darstellung des Hexachlorbicycloheptен-bis-hydroxymethylen aus:

a) dem Isomeren I mit Äthylmagnesiumbromid. [3]

Aus 2,4 g Magnesiumspäne in 20 ccm absolutem Äther und 10,9 g Äthylbromid in 60 ccm absolutem Äther wurde in üblicher Weise eine 0,1 m Äthylmagnesiumbromidlösung hergestellt. In diese wurde unter Rühren und äußerer Kühlung eine Lösung von 10 g = 0,025 m des Isomeren I in 120 ccm absoluten Äther zugetropft. Nun wurde eine Stunde unter Rückfluß gekocht, dann bei äußerer Eiskühlung mit 10 - 15 g Eis und 100 ccm halbkonzentrierter Salzsäure zersetzt. Die Ätherphase wurde abgetrennt und die wässrige Schicht noch zweimal mit 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherlösungen wurden über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Umkristallisation aus 50 ccm Methanol.

Fp. des reinen Diols 207°-208°C.
Mischschmelzpunkt mit bekanntem Diol zeigte keine Depression. Das Formaldehydderivat gab einen Schmelzpunkt von 107°-108°C. Ausbeute des sehr reinen Rohproduktes : 8,0 g = 90,2 % der Theorie.

b) dem Isomeren II mit Äthylmagnesiumbromid. [3]

Analog Versuch a) wurden 10 g des Isomeren II mit Äthylmagnesiumbromid in Reaktion gebracht. Umkristallisation aus 50 ccm Methanol.

Fp. des reinen Diols 205-207°C.
Mischschmelzpunkt mit bekanntem Diol zeigte keine Depression. Das Formaldehydderivat gab einen Schmelzpunkt von 106°-108°C. Ausbeute des sehr reinen Rohproduktes: 8,2 g = 92,5 % der Theorie.

c) dem Dicarbonsäureanhydrid.

Es wurden Aluminiumbromid- und Lithiumhydridampullen zur Selbstherstellung von 0,1 m Lithiumaluminiumhydrid verwandt.

Die Aluminiumbromidampulle wurde, nach Abstreifen des Etikettes und Öffnens, in einen 1000 ccm Meßzylinder gegeben, der 120 ccm trockenen Äther enthält. Hierbei löste sich das Aluminiumbromid. Gegebenenfalls zertrümmere man die Ampulle.

Während sich das Aluminiumbromid löste, gab man in einen 500 ccm-Reaktionskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter 20 ccm absoluten Äther und den Inhalt der Lithiumhydridampulle.

Nun tropfte man nach Maßgabe der freiwerdenden Wärme die Aluminiumbromidlösung zu dem Lithiumhydrid und spülte mit Äther nach.

Durch den Tropftrichter gab man nun eine Lösung von 9 g Hexachlorbicycloheptен-o-dicarbonsäureanhydrid in 130 ccm trockenen Äther langsam zu dem gebildeten Lithiumaluminiumhydrid hinzu. Das Reaktionsgemisch ließ man jetzt 24 Stunden sieden.

Unter Kühlung wurde das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid vorsichtig mit Wasser zersetzt und mit einer konzentrierten Weinsäurelösung versetzt, bis eine klare wässrige Schicht vorhanden war. Diese wurde dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und filtriert, dann eingeengt und mit etwas Benzol versetzt.

Umkristallisation aus Äther-Benzol-Gemisch.

Fp. des reinen Diols: 205°-207°C.
Mischschmelzpunkt mit bekanntem Diol zeigte keine Depression.
Das Formaldehydderivat gab einen Schmelzpunkt von 105-108°C.
Ausbeute des Rohproduktes vom Schmelzpunkt 195°-200°C :
3,2 g = 36,8 % der Theorie.

d) der o-Dicarbonsäure.

Analog Versuch c) wurde das Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen aus 9,8 g Hexachlorbicyclohepten-o-dicarbonsäure in 50 ccm trockenen Äther hergestellt.

Fp. des reinen Diols 205°-207°C.
Mischschmelzpunkt mit bekanntem Diol zeigte keine Depression.
Das Formaldehydderivat gab einen Schmelzpunkt von 105-108°C.
Ausbeute des Rohproduktes vom Schmelzpunkt 200°-204°C :
5,2 g = 57,2 % der Theorie.

e) dem Isomeren I mit Lithiumaluminiumhydrid.

Es wurden Aluminiumbromid- und Lithiumhydridampullen zur Selbstherstellung von 0,1 m Lithiumaluminiumhydrid verwandt.

Die Aluminiumbromidampulle wurde, nach Abstreifen des Etikettes und Öffnens, in einen 1000 ccm Meßzylinder gegeben, der 150 ccm trockenen Äther enthielt. Hierbei löste sich das Aluminiumbromid.

Während sich das Aluminiumbromid löste, gab man in einen 500 ccm-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter 50 ccm absoluten Äther und den Inhalt der Lithiumhydridampulle.

Unter Rühren tropfte man nach Maßgabe der freiwerdenden

Wärme die Aluminiumbromidlösung zu dem Lithiumhydrid und spülte mit Äther nach.

Durch den Tropftrichter gab man nun eine Lösung von 10,5 g des Isomeren I in 100 ccm trockenen Äther langsam zu dem gebildeten Lithiumaluminiumhydrid, unter Rühren, hinzu. Das Reaktionsgemisch ließ man jetzt 24 Stunden sieden.

Unter Kühlung wurde das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid vorsichtig mit Wasser zersetzt und mit einer konzentrierten Weinsäurelösung versetzt, bis eine klare wässrige Schicht vorhanden war, Diese wurde dreimal mit 250 ccm Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und filtriert, dann mit etwas Benzol versetzt und eingeengt. Umkristallisation aus Äther-Benzol-Gemisch.

Fp. des reinen Diols: 204°-206°C.
Mischschmelzpunkt mit bekanntem Diol zeigte keine Depression.
Das Formaldehydderivat gab einen Schmelzpunkt von 106°-108°C.
Ausbeute des Rohproduktes vom Schmelzpunkt 196°-202°C :
7,5 g = 80,5 % der Theorie.

f) dem Isomeren II mit Lithiumaluminiumhydrid.

Analog Versuch e) wurden 10,5 g des Isomeren II mit 0,1 m Lithiumaluminiumhydrid reduziert. Umkristallisation aus Methanol oder Äther-Benzol-Gemisch.

Fp. des reinen Diols: 205°-207°C.
Mischschmelzpunkt mit bekanntem Diol zeigte keine Depression.
Das Formaldehydderivat gab einen Schmelzpunkt von 106°-107°C.
Ausbeute des Rohproduktes vom Schmelzpunkt 201°-205°C:

8,8 g = 94,9 % der Theorie.

g) dem Isomerengemisch mit Essigsäure.

15 g des Isomerengemisches wurde in 150 ccm Eisessig gelöst, dann mit 50 ccm Wasser versetzt und 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Essigsäure wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand unter Rühren mit Wasser versetzt. Durch Zugabe von etwas Natronlauge (bis auf ca. p_H:5) wurde das ausgeschiedene Öl fest. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Umkristallisation aus 100 ccm heißem Benzol.

Fp. des reinen Diols: 205°-207°C.
Mischschmelzpunkt mit bekanntem Diol zeigte keine Depression.
Ausbeute des Rohproduktes vom Schmelzpunkt 203°-204°C:
12,3 g = 92,5 % der Theorie.

Versuch 2 :

Physikalische Messungen an den Thiodanisomeren.

1) Molekulargewichtsbestimmungen [15]:
Es wurde die Methode von K. Rast und W. Münster angewandt.
Erstarrungspunkt des verwendeten Camphers: 164°C.

a) Einwaage des Isomeren I : 12,94 mg
Einwaage an Campher : 116,73 mg
ΔT : 11,5° daraus $M_{gef.}$: 386 ± 5 % ; $M_{ber.}$: 406,9

b) Einwaage des Isomeren II : 12,6 mg
Einwaage an Campher : 110,8 mg
ΔT : 12° daraus $M_{gef.}$: 380 ± 5 % ; $M_{ber.}$: 406,9

2) Dichtebestimmungen [16]:

Die Dichte wurde nach der Schwebemethode bestimmt und mit Aräometern gemessen. Es wurde eine Kaliumquecksilberjodidlösung, der einige Tropfen Äthanol zugesetzt waren, verwandt.

Die Meßtemperatur betrug $20^{o}C$.

a) Dichte des Isomeren I : 1,881 gcm^{-3}
daraus wurde das Molvolumen berechnet mit V = 216,3 $cm^{3}Mol^{-1}$

b) Dichte des Isomeren II : 1,792 gcm^{-3}
daraus wurde das Molvolumen berechnet mit V = 227,1 $cm^{3}.Mol^{-1}$.

zu a) Es wurde ein ca. 3mm langer und 1 mm breiter Kristall benutzt, der keine Trübungen oder Luftblasen aufwies. Die Bestimmung wurde in einem 100 ccm-Meßzylinder ausgeführt.

zu b) Auf einem heißen Nickelspatel wurde etwas Substanz geschmolzen und ein Tropfen in die Lösung von Kaliumquecksilberjodid fallengelassen.

Es ist bei der Bestimmung darauf zu achten, daß sich keine Luftbläschen an den Substanzen festsetzen.

3) Ramanspektren [14]:

Die Spektren wurden nach der Methode von B. Schrader aufgenommen.

a) Isomeres I :

Durchmesser der gepressten Kristallpille: 12 mm

Dicke : 2 mm

Spalt : 30 μ Belichtungsdauer : 24 Std.

Erregerlinie : Hg_{e_D} Blende : $4,5/100$

b) Isomeres II :

Durchmesser der gepressten Kristallpille : 6 mm

Spalt : 30 μ Belichtungsdauer : 24 Std.

Erregerlinie : Hg_{e_D} Blende : $4,5_{/100}$

Versuch 3 :

Darstellung des Thiodans mit Thionylchlorid.

Zu 24 g Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen wurden 15 ccm Thionylchlorid (D.1,64) gegeben und 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die ölige Masse wurde in kaltes Wasser gegossen und dann solange mit einem Glasstab gerührt, bis das Öl im Wasser erstarrte. Die feste Masse wurde nun im Mörser zerrieben, abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen. Das Produkt wurde getrocknet und aus 200 ccm Petroläther umkristallisiert. Dabei traten als Kristallformen neben Nadeln auch Prismen auf.

Fp. des Isomerengemisches: 96°-99°C.[2]

Ausbeute von diesem Schmelzpunkt: 22 g = 81,5 % der Theorie.

Analyse :

$C_9H_6O_3Cl_6S$ (406,9) Ber.C 26,76 H 1,49 Cl 52,28 S 7,88

Gef.C 26,3 H 1,5 Cl 52,4 S 7,8

Versuch 4 :

Darstellung des Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen-di-(chloracetates) aus dem Diol.

In einen 100 ccm Kolben, der mit einem Rückflußkühler, einem $CaCl_2$-Rohr und einer Salzsäureableitung versehen war,

wurden 15 g Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen und 10 g Chloracetylchlorid in einem Ölbad 30 Minuten erhitzt. Die Ölbadtemperatur betrug hierbei 110°-120°C. Nachdem die Salzsäureentwicklung beendet war, wurde das warme Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt und unter Rückfluß zum Sieden erwärmt. Nachdem Erkalten wurde nun mit Äther das Produkt ausgeschüttelt, die Ätherphase über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt.

Umkristallisation aus Methanol.

Fp. des reinen Esters : 58°-60°C.

Ausbeute von diesem Schmelzpunkt : 4 g = 19,2 % der Theorie.

Analyse :

$C_{13}H_{10}O_4Cl_8$ (513,9) Ber. Cl 55,20 Gef. Cl 56,4

Versuch 5 :

Darstellung des Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen-dibenzoates aus dem Diol.

Auf 5 g Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen, in 10 ccm trockenem Pyridin gelöst, wurden 4 g Benzoylchlorid gegossen und 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren in ein mit Wasser gefülltes 1000 ccm Becherglas gegossen. Das Wasser wurde mit Sodalösung alkalisch gemacht und bis zur Erstarrung des Öls stehengelassen. Dann wurde abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Umkristallisation aus 75 ccm Methanol.

Fp. des reinen Esters : 117°-118°C.

Ausbeute des Rohproduktes vom Schmelzpunkt 109°-113°C:

4,9 g = 62,2 % der Theorie.

Analyse :

$C_{23}H_{16}O_4Cl_6$ (569,1) Ber. C 48,54 H 2,83 Cl 37,38
Gef. C 47,9 H 2,8 Cl 35,5

Wegen des Fehlers in der Cl-Bestimmung wurde der Ester wieder verseift. Siehe Versuch 5a.

Versuch 5a :

Darstellung des Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylens aus dem Dibenzoat.

1,5 g des Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen-dibenzoates wurden mit 75 ccm Äthanol und 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure 4 Tage unter Rückfluß gehalten. Danach trat der typische Geruch von Benzoesäureäthylester auf. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum bis fast zur Trockene eingeengt, wobei Kristalle anfielen. Der Kolbenrückstand wurde mit Wasser versetzt und der Kristallbrei abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trockensaugen wurde mit wenig kaltem Benzol nachgewaschen. Umkristallisation aus heißem Benzol.

Fp. des reinen Diols : 205°-206°C.
Mischschmelzpunkt mit bekanntem Diol zeigte keine Depression.
Ausbeute des Rohproduktes vom Schmelzpunkt 202°-204°C:
0,8 g = 84,1 % der Theorie.

Versuch 6 :

Darstellung des Hexachlorbicyclohepten-bis-[chlormethylen-(5,6)] aus dem Diol.

10 g Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen wurden in 80 ccm Chloroform gelöst und mit 10 ccm Pyridin versetzt.

Aus einem Tropftrichter wurde nun eine Lösung von 3 ccm Sulfurylchlorid in 20 ccm Chloroform langsam zugetropft. Das Gemisch wurde 4 Stunden unter Rückfluß gekocht und, nach dem Erkalten, mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt. Die Lösung wurde noch zweimal mit Wasser gewaschen und dann mit Natriumsulfat getrocknet. Das Chloroform wurde abgezogen und der Rückstand mit Methanol und etwas Ätherzusatz aufgenommen. Die ausfallenden Kristalle wurden abgetrennt und aus Methanol umkristallisiert.

Aus der Mutterlauge wurde das Dichlorid erhalten. Umkristallisation aus Methanol.

Fp. des reinen Dichlorids : 103°-105°C.

Ausbeute des reinen Produktes : 3 g = 27,2 % der Theorie.

Eine Molgewichtsbestimmung ergab [15] : 398,8 ± 5 % ;

(Ber.: 397,8)

Analyse :

$C_9H_6Cl_8$ (397,8) Ber. Cl 71,31 Gef. Cl 70,7

Die zuerst anfallenden Kristalle konnten nicht eindeutig charakterisiert werden.

Fp. des reinen Stoffes : 225°-228°C (Z).

Ausbeute von diesem Schmelzpunkt : 1,5 g = 15,4 % der Theorie, berechnet für einen Stoff der Formel $C_{18}H_{14}O_3Cl_{12}$

Eine Molgewichtsbestimmung ergab [15] : 790 ± 5 % ;

(Ber.: 703,8)

Analyse :

$C_{18}H_{14}O_3Cl_{12}$ (703,8) Ber. Cl 60,45 Gef. Cl 60,9

Eine Veresterung der theoretischen beiden Hydroxylgruppen mit Acetylchlorid im Pyridin gelang nicht.

Versuch 7 :

Darstellung des Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen-diacetates aus dem Isomerengemisch.

15 g Isomerengemisch wurden in 150 ccm Eisessig gelöst, dann wurde langsam unter Rühren 50 ccm Perhydrol (30 %-ig) zugetropft. Nach 5-stündigem Kochen unter Rückfluß wurde die Reaktionslösung im Vakuum eingeengt und der Rückstand unter Rühren in Wasser gegossen. Durch Zugabe von etwas Natronlauge, bis etwa p_H4, und Stehenlassen wurde das ausgeschiedene Öl fest. Es wurde abgesaugt, dann in Äther gelöst und mit Calciumchlorid getrocknet. Umkristallisation aus Benzol ergab:

Fp. des reinen Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen: 206°-208°C.

Mischschmelzpunkt mit reinem bekannten Diol zeigte keine Depression.

Aus der Benzolmutterlauge wurde das Hexachlorbicycloheptenbis-hydroxymethylen-di-acetat gewonnen. Umkristallisation aus Methanol ergab Tafeln.

Fp. des reinen Diacetates : 103°-105°C.

Mischschmelzpunkt mit dem Dichlorid zeigte eine Depression von 16°.

Mischschmelzpunkt mit dem Isomeren II zeigte eine Depression von 18°.

Ausbeute des rohen Stoffgemisches betrug 13 g.

Analyse berechnet für das Diacetat :

$C_{13}H_{12}O_4Cl_6$	(445,0)	Ber.	C	35,09	H 2,72	Cl	47,81
		Gef.	C	35,5	H 2,8	Cl	47,5

Versuch 8 :

Darstellung des Thiodans mit Dimethylsulfit.

10 g Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen und 50ccm frisch hergestelltes Dimethylsulfit wurden 16 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dann wurde das Dimethylsulfit im Vakuum abgezogen und der noch warme ölige Rückstand mit 100 ccm Petroläther aufgenommen. Es fielen 3 g Kristalle aus, die sich nach Umkristallisation und Mischschmelzpunkt mit der Ausgangssubstanz als nicht umgesetztes Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen erwiesen.

Nach Einengen der Petrolätherlösung und anschließender fraktionierter Kristallisation konnten die beiden Thiodanisomere erhalten werden.

Fp. des Isomerengemisches : 94°-98°C.

Ausbeute von diesem Schmelzpunkt: 6,5 g = 57,6 % der Theorie.

Zu Versuch 3 und 8 :

Trennung der Thiodanisomeren.

Das bei allen Versuchen anfallende Thiodanisomerengemisch ließ sich am besten durch fraktionierte Kristallisation aus Petroläther trennen. Das schwerer lösliche Isomere hat einen Fp. von 208°-210°C, das zweite einen Fp. von 108°-110°C. Mischschmelzpunkte zeigten, daß alle Isomerengemische nur aus diesen beiden Isomeren bestehen.

Versuch 9 :

Darstellung des Hexachlorbicyclohepten-γ-laktons aus dem Thiodan-Isomerengemisch.

20 g des Isomerengemisches und 250 ccm Salpetersäure (D:1,40) wurden in einem 500 ccm Kolben 15 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen. Es wurde aus 125 ccm Chloroform umkristallisiert.

Fp. des reinen Laktons: 263°-265°C.

Ausbeute des bei 258°-260°C schmelzenden Rohproduktes : 16 g = 91,2 % der Theorie.

Trotz fraktionierter Kristallisation konnte kein weiterer Stoff gefunden werden.

Analyse :

$C_9H_4O_2Cl_6$	(354,9)	Ber.	C	30,29	H 1,13	Cl	59,61
		Gef.	C	30,3	H 1,4	Cl	59,4

Titration :

Das Lakton wurde in jeweils 75 ccm Äthanol gelöst und mit 0,1 n KOH-Lösung titriert. Indikator war Phenolphthalein. Einwaage: 381,8 mg ; Verbrauch an KOH-Lösung (0,1 n) : 8,87 ccm = 62,9 mg KOH. Daraus wurde das Molgewicht mit 348,5 berechnet.

Für das Lakton theoretisch berechnetes Molgewicht: 356,873.

Versuch 10 :

Darstellung des Hexachlorbicyclohepten-γ-laktons aus dem Diol.

In 300 ccm Salpetersäure (D:1,40) wurden 50 g Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen gegeben und 20 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde zu dem Reaktionsgemisch 500 ccm Wasser gegossen und bis zur Kristallisation

gerührt. Dann wurde abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und trockengesaugt. Es wurde aus 250 ccm Chloroform umkristallisiert.

Fp. des reinen Laktons: 262°-265°C.

Ein Mischschmelzpunkt mit dem aus Versuch 9 gewonnenem Lakton zeigte keine Depression.

Ausbeute des reinen Produktes: 48 g = 97,3 % der Theorie.

Titration :

Analog Versuch 9 wurde das Lakton titriert.

1) Einwaage: 362,8 mg ; Verbrauch an 0,1 n KOH : 10,2 ccm = 67,32 mg KOH. Daraus wurde das Molgewicht mit 355,7 berechnet.
2) Einwaage: 313,0 mg ; Verbrauch an 0,1 n KOH : 8,8 ccm = 49,37 mg KOH. Daraus wurde das Molgewicht mit 354,9 berechnet.

Für das Lakton $C_9H_4O_2Cl_6$ theoretisch berechnetes Molgewicht: 356,873.

Versuch 11 :

Darstellung der Hexachlorbicyclohepten-o-dicarbonsäure aus dem γ-Lakton.

Zu 7 g des Hexachlorbicyclohepten-γ-laktons in 100 ccm Eisessig wurden 8 g Chromsäure und 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit 50 ccm Methanol aufgenommen.

Die methanolische Lösung wurde bis zur alkalischen Reaktion mit einer konzentrierten Sodalösung versetzt, dann

mit 3 %-igem Wasserstoffsuperoxyd in der Wärme bis zur Gelbfärbung behandelt. Danach wurde gleich mit konzentrierter Salpetersäure angesäuert und im offenen Becherglas alles Methanol und Wasserstoffsuperoxyd verkocht. Nach Abkühlung wurde dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und dann im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde aus einem Gemisch von Petroläther mit wenig Ätherzusatz mehrfach umkristallisiert.

Es empfiehlt sich, alle Reaktionen im alkalischen Medium möglichst rasch abzuwickeln.

Fp. der reinen o-Dicarbonsäure: 232°-233°C.
Mischschmelzpunkt mit bekannter o-Dicarbonsäure zeigte keine Depression.
Ausbeute des Rohproduktes vom Schmelzpunkt 199°-206°C:
2,8 g = 36,7 % der Theorie.

Versuch 12 :

Darstellung der 4,5,6,7,10,10-Hexachlor-4,7-methylen-1,2,4,7,8,9-hexahydro-inden-1,3-dicarbonsäure aus Aldrin.

10 g Aldrin und 150 ccm konzentrierte Salpetersäure wurden 60 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurden die Kristalle abgenutscht und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Die hierbei entstehenden Kristalle wurden, mit den anderen vereinigt, aus einem Petroläther-Aceton-Gemisch umkristallisiert.

Fp. der reinen Säure : 264°-265°C.
Mischschmelzpunkt mit dem Lakton zeigte eine Depression von 35°.
Mischschmelzpunkt mit auf anderem Wege dargestellter

Säure zeigte keine Depression.

Ausbeute des Rohproduktes: 8,5 g = 72,3 % der Theorie.

Titration :

Die Säure wurde in 75 ccm Äthanol gelöst und mit 0,1 n NaOH-Lösung titriert. Indikator war Phenolphthalein.

Einwaage: 189,8 mg ; Verbrauch an 0,1 n NaOH : 9,0 ccm = 36,00 mg. Daraus wurde das Molgewicht mit 427,6 berechnet.

Für die Säure $C_{12}H_8O_4Cl_6$ theoretisch berechnetes Molgewicht: 428,936.

Analyse :

$C_{12}H_8O_4Cl_6$ (428,9) Ber. C 33,60 H 1,88

Gef. C 33,5 H 2,20

Versuch 13 :

Darstellung des Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen-cyclophosphorigsäureester-chlorids mit Phosphortrichlorid.

Zu 50 ccm wasserfreiem Methylenchlorid wurden 7,2 g frisch destilliertes Phosphortrichlorid in einen 500 ccm-Zweihalskolben, der mit einem Rückflußkühler und $CaCl_2$-Rohr versehen war, gegeben. Jetzt wurden 20 g Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen hinzugefügt, wobei Salzsäureentwicklung eintrat. Anschließend wurde 30 Minuten unter Rückfluß gekocht. Dann wurde das Methylenchlorid mit dem unumgesetzten Phosphortrichlorid im Vakuum abdestilliert.

Das so erhaltene Reaktionsprodukt war ein zähflüssiges hellgelbes Öl, welches sehr hygroskopisch war.

Das Produkt wurde gleich zu Versuch 14 und 15 weiterverarbeitet.

Versuch 14 :

Darstellung des Hexachlorbicycloheptен-bis-hydroxymethylen-cyclophosphorigsäure-P-methylesters.

Zu 23,6 g des hellgelben, öligen Hexachlorbicycloheptен-bis-hydroxymethylen-cyclophosphorigsäureester-chlorids wurden 5,6 g Pyridin unter Rühren und äußerer Kühlung hinzugefügt, wobei sich die Lösung etwas dunkler färbte.

Dann wurden unter Kühlung mit Eiswasser 2 ccm absolutes Methanol zugetropft, wobei sich ein weißer Kristallbrei abschied. Hiernach ließ man das Reaktionsgemisch noch 3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen.

Danach wurden 50 ccm absoluter Äther zugesetzt, zum Sieden erwärmt und abgesaugt. Der Kristallbrei wurde noch dreimal in gleicher Weise extrahiert und die vereinigten Ätherauszüge eingeengt und über Nacht verschlossen im Eisschrank zur Kristallisation gestellt. Es wurde aus Benzol mit einigen ccm Petroläther zusatz umkristallisiert. Das Produkt zerfällt bei Feuchtigkeit in Diol.

Fp. des reinen Phosphorigsäureester : 143°-145°C.

Ausbeute des reinen Produktes : 7 g = 30,0 % der Theorie.

Ausbeute des Rohproduktes : 18,0 g = 77,2 % der Theorie.

Analyse :

$C_{10}H_9O_3Cl_6P$	(420,9)	Ber.	C 28,54	H 2,16	Cl	50,55
		Gef.	C 28,6	H 2,4	Cl	51,2

Versuch 15 :

Darstellung des Hexachlorbicycloheptен-bis-hydroxymethylen-cyclophosphorigsäureester-P-(diäthylamid).

Zu 23,6 g des hellgelben, öligen Hexachlorbicycloheptен-bis-hydroxymethylen-cyclophosphorigsäureester-chlorids wurden 15 ccm wasserfreies Ligroin (90-100) gegeben und bis zur homogenen Lösung gerührt. Unter Eiswasserkühlung und Umschütteln wurden nun 9 g wasserfreies Diäthylamin zugetropft. Dann ließ man das Reaktionsprodukt Zimmertemperatur annehmen. Nach 12 Stunden wurde der Kristallbrei abgesaugt, mit 10 ccm Ligroin nachgewaschen und das Filtrat zur Kristallisation in den Eisschrank gestellt. Umkristallisation aus 100 ccm Methanol.

Fp. des reinen Produktes : 106°-107°C.

Ausbeute des Rohproduktes vom Schmelzpunkt 104°-106°C:

23 g = 89,9 % der Theorie.

Analyse :

$C_{13}H_{16}O_2NCl_6P$	(462,0)	Ber.	N 3,03	Cl	46,05
		Gef.	N 3,2	Cl	45,8

Versuch 16 :

Darstellung des Tetrachlorbicycloheptен-bis-hydroxymethylens aus der Tetrachlordicarbonsäure. [9]

Es wurden Aluminiumbromid- und Lithiumhydridampullen zur Selbstherstellung von 0,1 m Lithiumaluminiumhydrid verwandt.

Die Aluminiumbromidampulle wurde, nach Abstreifen des Etikettes und Öffnens, in einen 1000 ccm Meßzylinder gegeben,

der 120 ccm trockenen Äther enthält. Hierbei löste sich das Aluminiumbromid. Gegebenenfalls zertrümmere man die Ampulle.

Während sich das Aluminiumbromid löste, gab man in einen 500 ccm-Kolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter 20 ccm absoluten Äther und den Inhalt der Lithiumhydrid-ampulle.

Durch den Tropftrichter gab man nun nach Maßgabe der freiwerdenden Wärme die Aluminiumbromidlösung zu dem Lithiumhydrid und spült mit Äther nach.

Dann tropfte man eine Lösung von 8 g Tetrachlorbicyclo-hepten-o-dicarbonsäure in 50 ccm absoluten Äther langsam zu dem gebildeten Lithiumalanat. Das Reaktionsgemisch ließ man jetzt 24 Stunden sieden.

Unter Kühlung wurde das überschüssige Lithiumaluminium-hydrid mit halbkonzentrierter Schwefelsäure zersetzt und die wässrige Phase ausgeäthert. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und die entstandenen Kristalle aus 50 ccm Benzol umkristallisiert.

Fp. des reinen Tetrachlordiols : 140°-141°C.

Ausbeute von diesem Schmelzpunkt : 3 g = 41,1 % der Theorie.

Analyse :

$C_9H_{10}O_2Cl_4$	(292,0)	Ber. C	37,36	H 3,45	Cl	48,57
		Gef. C	37,6	H 3,8	Cl	46,9

Versuch 17 :

Darstellung des Tetrachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen-cyclosulfit (Isomerengemisch) aus dem Tetrachlordiol.

6 g des Tetrachlorbicycloheptен-bis-hydroxymethylens und 5 ccm Thionylchlorid wurden 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. In den heißen Reaktionskolben wurde dann unter Umrühren 100 ccm Wasser gegossen, wobei sofort Kristallisation eintrat. Die Kristalle wurden abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Ausbeute an diesem Rohprodukt (Isomerengemisch) : 6,9 g = 99,4 % der Theorie.

Trennung des Isomerengemisches :

Die Kristalle wurden mit 150 ccm Äther erhitzt und die nicht gelösten Kristalle abgetrennt und aus Benzol umkristallisiert.

Fp. des reinen Tetrachlorsulfits : 204°-206°C.

Analyse :

$C_9H_8O_3Cl_4S$	(338,0)	Ber.	Cl	41,96	S	9,49
		Gef.	Cl	41,5	S	9,0

Aus der ätherischen Lösung wurde durch Umkristallisation aus Benzol und Äther, sowie eine Reinigung der letzten Fraktion durch eine Standard-Al_2O_3-Säule, Waschmittel war ein Benzol-Äther-Gemisch (1:2), ein zweites Tetrachlorsulfit erhalten.

Fp. des zweiten Isomeren : ab 167°C.

Analyse :

$C_9H_8O_3Cl_4S$	(338,0)	Ber.	C	31,98	H	2,39	Cl 41,96
		Gef.	C	32,1	H	2,6	Cl 42,6

Versuch 18 :

Darstellung des Tetrachlorbicycloheptен-bis-hydroxymethylens aus den einzelnen Tetrachlorsulfit-Isomeren.

Aus 0,4 g Magnesiumspäne, in 15 ccm absolutem Äther, und 1,5 g Äthylbromid, in 50 ccm absolutem Äther, wurde in üblicher Weise eine Äthylmagnesiumbromidlösung hergestellt. In diese wurde unter Rühren und äußerer Kühlung eine Lösung von 1,3 g Tetrachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen-cyclosulfit (Isomeres 204°-206°), in 90 ccm absoluten Äther, zugetropft. Nun wurde eine Stunde unter Rückfluß gekocht, dann bei äußerer Kühlung mit halbkonzentrierter Salzsäure zersetzt. Die Ätherphase wurde abgetrennt und die wässrige Schicht noch zweimal mit 50 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherlösungen wurden über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Umkristallisation aus Benzol.

Fp. des reinen Tetrachlordiols : 140°-141°C.
Mischschmelzpunkt mit bekanntem Tetrachlordiol zeigte keine Depression.
Ausbeute des Rohproduktes vom Schmelzpunkt 138°-140°C:
1,1 g = 97,9 % der Theorie.

In analoger Weise wurden 0,6 g Tetrachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen-cyclosulfit (Isomeres 167°) mit der entsprechenden Menge Äthylmagnesiumbromid behandelt.

Fp. des reinen Tetrachlordiols : 140°-141°C.
Mischschmelzpunkt mit bekanntem Tetrachlordiol zeigte keine Depression.
Ausbeute des Rohproduktes vom Schmelzpunkt 139°-140°C:
0,5 g = 96,5 % der Theorie.

Versuch 19 :

Darstellung des Hexachlorbicyclohepten-8,8-dimethylhydroxymethylen-o-hydroxymethylens aus dem Lakton.

Zu 2,5 g Magnesium, in 100 ccm absolutem Äther, wurden unter Rühren Methylbromid eingeleitet, bis sich alles Magnesium aufgelöst hatte. Dann wurde eine Lösung von 7 g Hexachlorbicyclohepten-γ-lakton, in 50 ccm trockenen Äther, zugetropft und das Reaktionsgemisch eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Mit halbkonzentrierter Salzsäure wurde vorsichtig zersetzt und die wässrige Phase dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Über Nacht wurde mit $CaCl_2$ getrocknet und dann die Lösung eingeengt. Umkristallisation aus Petroläther Äther-Gemisch.

Fp. des reinen Dimethyldiols : 160°-161°C.
Ausbeute des Rohproduktes vom Schmelzpunkt 156°-158°C:
7,2 g = 94,4 % der Theorie.

Analyse :

$C_{11}H_{12}O_2Cl_6$	(389,0)	Ber.	C	33,97	H 3,10	Cl	54,69
		Gef.	C	34,1	H 3,3	Cl	55,4

Versuch 20 :

Darstellung des Hexachlorbicyclohepten-8,8-diphenylhydroxymethylen-o-hydroxymethylens aus dem Lakton.

Zu einer 0,1 m Phenylmagnesiumbromidlösung wurde 7 g Hexachlorbicyclohepten-γ-lakton, in 75 ccm trockenen Äther, gelöst, getropft. Die Gringardlösung wurde in üblicher Weise aus 2,5 g Magnesium, in 20 ccm absoluten Äther, und Zutropfen

von 15,7 g Brombenzol, in 50 ccm absoluten Äther, hergestellt.

Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Mit halbkonzentrierter Salzsäure wurde unter starker Kühlung zersetzt. Die Ätherschicht wurde abgetrennt und die wässrige Phase noch dreimal mit ca. 150 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge wurden mit Calciumchlorid getrocknet, dann eingeengt und nach Aufkochen mit Kohle filtriert. Es wurde etwas Petroläther zugefügt und das Gefäß offen über Nacht zur Kristallisation stehengelassen.

Nach Umkristallisation aus Äther wurden Tafeln erhalten, die bei ca. 80°-90°C unter Gasentwicklung schmolzen. Bei weiterem Erhitzen kristallisierten sie wieder und schmolzen ein zweites Mal bei 190°-192°C. Bei Umkristallisation aus Chloroform konnte nur der höhere Schmelzpunkt beobachtet werden.

Fp. des reinen Diphenyldiols (aus Chloroform) : 191°-193°C.
Ausbeute des Rohproduktes vom Schmelzpunkt 189°-191°C :
7,5 g = 74,5 % der Theorie.

Analyse :

$C_{21}H_{16}O_2Cl_6$ (513,1) Ber. Cl 41,46 Gef. Cl 41,9

Versuch 21 :
Versuchte Darstellung des Hexachlorbicyclohepten-8,8-diäthylhydroxymethylen-o-hydroxymethylen aus dem Lakton.

Aus 2,5 g Magnesiumspäne, in 20 ccm absoluten Äther, und 11 g Äthylbromid, in 50 ccm absoluten Äther, wurde eine

0,1 m Gringardlösung hergestellt. Diese wurde langsam zu einer Lösung von 7 g Hexachlorbicyclohepten-γ-lakton, in 50 ccm trockenen Äther, getropft. Das Reaktionsprodukt wurde ohne Erhitzung 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehengelassen. Unter äußerer Eiskühlung wurde dann 10 - 15 g Eis zugefügt und mit halbkonzentrierter Salzsäure versetzt. Die Ätherschicht wurde abgetrennt und die wässrige Phase noch zweimal ausgeäthert. Die vereinigten Ätherauszüge wurden über Natriumsulfat getrocknet und in der Kälte mit Kohle versetzt und filtriert. Den Äther ließ man im offenen Becherglas verdunsten und nahm den öligen Rückstand mit wenig Methanol auf. Nach ca. 3 Wochen war ein Teil des Produktes kristallin. Diese Kristalle wurden in einem Äther-Petroläthergemisch (2:1) gelöst und durch eine zentrale Standard-Al_2O_3-Säule (Riedel-de Haen), zur besseren Reinigung, geschickt. Die aus dieser Lösung erhaltenen Kristalle wurden mehrfach aus Ligroin in der Kälte umkristallisiert.

Fp. des reinen Produktes : 119°-120°C.

Ausbeute von diesem Schmelzpunkt : 2,8 g = 34,0 % der Theorie, berechnet für das Diäthyldiol.

Analyse :

	Gef.	C	38,9	H	4,2	Cl 46,1
Für $C_{13}H_{16}O_2Cl_6$ (417,0)	Ber.	C	37,44	H	3,87	Cl 51,02
Für $C_{15}H_{20}O_2Cl_6$ (445,1)	Ber.	C	40,48	H	4,53	Cl 47,80

Versuch 22 :

Darstellung des Hexachlorbicyclohepten-8,8-dimethylhydroxymethylen-o-hydroxymethylen-sulfits und des Hexachlorbicyclohepten-1,1-dimethylhydrofurans aus dem Dimethyldiol.

Zu 13 g des Hexachlorbicyclohepten-8,8-dimethylhydroxymethylen-o-hydroxymethylen wurden 10 ccm Thionylchlorid gegeben und 2 Stunden unter Rückfluß gehalten. Dann wurde das Reaktionsgemisch unter Rühren in verdünnte Sodalösung gegossen und ca. 8 Stunden stehengelassen. Vom entstandenen Kristallbrei wurde abdekantiert und der Brei in Äther gelöst. Über Natriumsulfat wurde die Lösung getrocknet und nach Filtration zur Kristallisation offen stehengelassen. Umkristallisation aus Petroläther.

Fp. des reinen Dimethylthiodans : 189°C(Z).

Ausbeute von diesem Schmelzpunkt : 4 g = 27,5 % der Theorie.

Analyse :

$C_{11}H_{10}O_3Cl_6S$ (435,0) Ber. Cl 48,91 S 7,37
Gef. Cl 49,5 S 7,3

Aus der Petroläthermutterlauge, die zur besseren Reinigung durch eine neutrale Standard-Al_2O_3-Säule geschickt wurde, erhielt man den tiefer schmelzenden schwefelfreien cyclischen Dimethyläther.

Fp. des reinen cyclischen Dimethyläthers : 76°-78°C.

Ausbeute von diesem Schmelzpunkt : 3,5 g = 28,2 % der Theorie.

Analyse :

$C_{11}H_{10}OCl_6$ (370,9) Ber. Cl 57,35 Gef. Cl 57,5

Ausbeute an ungetrenntem Stoffgemisch betrug 14 g.

Versuch 23 :

Darstellung des Hexachlorbicyclohepten-1,1-diphenylhydrofurans aus dem Diphenyldiol.

21 g des Hexachlorbicyclohepten-8,8-diphenylhydroxymethylen-o-hydroxymethylens wurden mit 12 ccm Thionylchlorid 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde das Reaktionsprodukt unter Rühren in ein Becherglas mit Wasser gegossen und nach erfolgter Kristallisation abgesaugt und mit Wasser gut gewaschen. Umkristallisation aus Äther-Petroläther-Gemisch.

Ein Kornkäfertestversuch verlief negativ.
Fp. des reinen cyclischen Diphenyläthers : 166°-167°C.
Ausbeute des Rohproduktes vom Schmelzpunkt 163°-164°C:
12,8 g = 63,2 % der Theorie.

Analyse :

$C_{21}H_{14}OCl_6$ (495,1) Ber. Cl 42,97 Gef. Cl 43,0

Versuch 24 :

Darstellung des Hexachlorbicyclohepten-tetrahydrofurans aus dem Diol.

5 g Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen wurden mit 20 ccm Dimethylsulfat und 100 ccm Benzol 12 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde durch eine neutrale Al_2O_3-Säule geschickt und mit einem Benzol-Äther-Gemisch (1:1) nachgewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum eingeengt und mit Petroläther

versetzt. Nach Stehen über Nacht im Eisschrank wurden die gebildeten Kristalle abgesaugt. Umkristallisation aus einem Ligroin-Benzol-Gemisch (4:1).

Fp. des reinen Epoxydes : 221°-226°C (Z).
Ausbeute des Rohproduktes vom Schmelzpunkt 185°-215°C:
4,6 g = 96,8 % der Theorie.

Analyse :

$C_9H_6OCl_6$	(342,9)	Ber.	C	31,52	H 1,76	Cl	62,04
		Gef.	C	31,5	H 1,7	Cl	62,2

Versuch 25 :
Alkalische Verseifung der Isomeren I und II und jodometrische Titration.

In je ein 100 ccm Meßkölbchen wurde vom Isomeren I 1,0360 g und vom Isomeren II 1,0325 g eingewogen. In die Kölbchen wurden nun 50 ccm Methanol und dann, nach Lösung der Kristalle, 10 ccm 1 n KOH-Lösung = 0,056 g KOH gegeben und schnell auf 100 ccm mit Wasser aufgefüllt. Nach bestimmten Zeiten (siehe Tabelle 4) wurden immer 10 ccm der Lösung abpipettiert, mit 50 ccm destilliertem Wasser verdünnt und mit einem haselnußgroßen Stück Trockeneis versetzt, um das überschüssige KOH in Bikarbonat zu überführen. Dann wurden 5 ccm 0,1 n Jodlösung hinzugegeben und mit 0,1 n Thiosulfatlösung das nicht verbrauchte Jod zurücktitriert. Die Reaktionstemperatur betrug 22°C.

Tabelle 4

Isomeres I, theoretische Menge $SO_3^{=}$: 20,38 mg				Isomeres II, theoretische Men $SO_3^{=}$: 20,31 mg		
Min.	ccm 0,1 n J_2-Lsg.	mg $SO_3^{=}$	% d.Th.	ccm 0,1 n J_2-Lsg.	mg $SO_3^{=}$	% d.Th.
15	0,24	0,96	3,74	0,14	0,56	2,76
45	0,63	2,52	12,34	0,43	1,72	8,67
75	0,93	3,72	18,26	0,73	2,92	14,72
120	1,23	4,92	24,16	1,03	4,12	20,39
180	1,52	6,09	29,85	1,23	4,92	24,24
300	2,02	8,09	39,67	1,82	7,29	35,86

Weitere Versuche und Arbeitsweise

In diesem Abschnitt der Arbeit sollen die Versuche beschrieben werden, die unter den unten angeführten Bedingungen negativ verlaufen sind, oder nicht zu klaren Ergebnissen geführt haben, soweit sie nicht bereits an anderer Stelle erwähnt wurden.

Versuche zur Konfiguration der Thiodanisomere.

a) 4 g der 4,5,6,7,10,10-Hexachlor-4,7-methylen-1,2,4,7,8,9,-hexahydro-inden-1,3-dicarbonsäure und 5 g Chromsäure in 100 ccm Eisessig und 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure wurden 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach Aufarbeitung analog Versuch [11] wurde das Ausgangsprodukt zurückerhalten.

b) 5 g Hexachlorbicyclohepten-γ-lakton in einem Gemisch aus 100 ccm konzentrierter Salpetersäure und 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure ließ sich durch 36-stündiges Kochen nicht oxydieren.

c) 7 g dieses Laktons in 20 ccm o-Xylol gelöst und mit 2,3 g Selendioxyd 17 Stunden gekocht führte zu keiner Oxydation.

d) Es wurde eine thermische Umlagerung der einzelnen Thiodanisomere versucht. Dazu wurden die Substanzen in Schmelzpunktröhrchen gefüllt und 10 min bei verschiedenen Temperaturen zwischen 150°C und 270°C gehalten. Bis zu Temperaturen von 230°C konnte keine Umlagerung bemerkt werden. Bei höheren Temperaturen trat Zersetzung ein. Bei

längerem Erhitzen auf tieferen Temperaturen trat auch Zersetzung ein.

e) 24 g Hexachlorbicycloheptен-bis-hydroxymethylen wurden mit 32 g Bleidioxyd und 250 ccm konzentrierter Salpetersäure 6 Stunden gekocht. Nach Aufarbeitung wurden Kristalle vom Schmelzpunkt 270°C erhalten. Eine Titration ergab eine Monocarbonsäure. Eine Analyse gab folgende Zusammensetzung :

Gef.	C	30,0	H	1,8	Cl 61,7
	C	30,2	H	2.0	

Versuche zur Bildung schwefelhaltiger Modellsubstanzen.

a) Zu 10 g Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen wurden 5 ccm Sulfurylchlorid in 100 ccm Chloroform gegeben und 6 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die nach Aufarbeitung erhaltenen Kristalle erwiesen sich als das Ausgangsdiol.

b) Der Versuch wurde mit 5 g Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen und 10 ccm Sulfurylchlorid ohne Lösungsmittel wiederholt. Es wurde diesesmal 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Auch bei diesem Versuch trat keine Reaktion mit dem Diol ein.

c) Eine Umesterung analog Versuch 8 des Dimethylsulfates (30 ccm) mit dem Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen (5 g) führte nach einstündigem Erhitzen zur völligen Zersetzung. Bei Anwendung von Lösungsmitteln: siehe Versuch 24.

d) 12 g Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen wurden in 150 ccm Chloroform gelöst und mit 15 ccm Dischwefeldichlorid versetzt. Nach 8-stündigem Sieden und Aufarbeitung wurden Kristalle erhalten, die bei 241°-244°C schmolzen. Diese Kristalle erwiesen sich als schwefelfrei. Eine Chloranalyse $Cl_{gef.}$: 62,2 % und 62,5 % konnte auf einen Stoff der Formel $C_9H_7O_2Cl_7$ passen. Der Chlorgehalt dieses Stoffes wäre $Cl_{ber.}$: 62,78 %.

e) Der unter d) erhaltene Stoff müßte mit Thionylchlorid ein Sulfit ergeben. So wurden 2 g dieses Stoffes mit 5 ccm Thionylchlorid 90 min unter Rückfluß gekocht. Nach Aufarbeitung wurden Kristalle vom Schmelzpunkt 223°-226°C erhalten. Eine qualitative Prüfung auf Schwefel war nur ganz schwach positiv. Für die gefundenen Werte der quantitativen Analyse läßt sich

kein sinnvolles Produkt formulieren.

Analyse :

Gef.	C	32,9	H	2,6	Cl	54,9
	C	32,7	H	2,3	Cl	55,1

rsuche zur Bildung schwefelfreier Modellsubstanzen mit 7-Ring.

a) 8 g Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen wurden mit 3 g Benzaldehyd und 20 ccm konzentrierter Salzsäure 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Aufarbeitung wurde unverändertes Ausgangsmaterial zurückerhalten.

b) Zu 5 g Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen und 30 ccm trockenes Aceton wurden 3 ccm konzentrierte Salzsäure gegeben und 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde mit Calciumcarbonat neutralisiert und, nach Filtration, im Vakuum das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde einer Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei geringe Mengen eines hellgelben Öls mit übergingen. [17]

Dieses Öl (Acetal ?) ließ sich durch verdünnte Salzsäure in äthanolischer Lösung in das Ausgangsdiol zersetzen.

c) 32 g Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen und 30 g Selendioxyd wurden im Mörser gut vermischt und eine Stunde bei 180°C, in einem Paraffinbad, gehalten. Die heiße Schmelze wurde in Eiswasser gegossen, mit Eis im Mörser zerrieben, abgesaugt, getrocknet und aus Äthanol umkristallisiert. Es wurde das reine Diol zurückerhalten. [18]

d) 4 g Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen wurden in 50 ccm Chloroform gelöst und mit 1 ccm Chromylchlorid 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Ausschütteln mit Wasser erhielt man eine schmierige braune Masse, aus der einige chromfreie Kristalle vom Schmelzbereich 220°-273°C erhalten wurden.

e) Ein analoger Versuch mit 10 g Diol in 50 ccm trockenen Methylenchlorid und 2 ccm Chromylchlorid bei einer Reaktionszeit von 15 min gab nach dem Erkalten Kristalle, die sich als unverändertes Diol erwiesen. Die Mutterlauge wurde im Vakuum eingeengt. Es schied sich dabei ein dickes grünes Öl ab, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

f) Zu einer Lösung von 5 g Bortrichlorid in trockenem Methylenchlorid wurde eine Lösung von 7 g Hexachlorbicyclohepten-bis-hydroxymethylen, in Methylenchlorid, zugetropft. Nach 30 min Erhitzen wurde das Lösungsmittel abgezogen und der ölige Rückstand mit 3 g Diäthylamin, in 50 ccm Chloroform gelöst, verrührt. Das Reaktionsgemisch wurde dann 15 Stunden bei Zimmertemperatur stehengelassen. Es wurde abgesaugt und der Rückstand mit heißem Chloroform ausgewaschen. Nach Aufarbeitung der Lösung wurden Kristalle erhalten, die bei 302°-303°C schmolzen.

Eine Analyse ergab folgende Werte :

	C%	H%	N%	B%
Gef.	30,0 29,8	3,1 3,1	2,4	0,9
	29,7 30,0	2,8 2,9	1,8 1,8	0,9 0,9

Für diese Werte konnte kein sinnvolles Produkt formuliert werden. Durch Kochen der Substanz mit verdünnter Salzsäure (10 min) konnte das Diol zurückerhalten werden.

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurde :

1) Die Konstitution der Thiodanisomere als Hexachlor-bicycloheptен-bis-hydroxymethylen-cyclosulfit bewiesen.

2) Der Nachweis erbracht, daß die beiden Isomere sterisch einer Reihe der cis-Konfiguration angehören.

3) Durch die Synthesen mehrerer Modellsubstanzen die Voraussetzungen zur Bildung von 7-Ringisomeren am Bicycloheptensystem aufgezeichnet.

4) Die theoretischen möglichen Stellungen des 7-Ringes diskutiert.

LITERATURHINWEISE

[1] R.Riemschneider, Chim.et Ind.64, 695 [1950] u.a.

[2] D.B.P. Nr.1015797 u.a.

[3] H.Gilmann, J.Robinson u.N.J.Beaber,J.Amer.Chem.Soc.48,2715 [1926]; W.Strecker,Ber.dtsch.chem.Ges.43,1131 [1910]; A.Mustafa u.A.M.Gad,J.Chem.Soc.1949,384.

[4] R.Riemschneider u.J.-C.Hilscher,Z.analyt.Chem.165,278 [1959

[5] D.A.Lindquist u.P.A.Dahm,J.Econ.Entomol.50,483 [1957].

[6] R.Riemschneider u.E.B.Grabitz,Botyn-Kagaku,Kyoto (Sci. Insect.Control) 25,123 [1960].

[7] R.Riemschneider u.D.Kirstein,Mh.Chem.91,1024 [1960].

[8] R.Riemschneider u.Mitarbeiter,Botyn-Kagaku,Kyoto (Sci. Insect Control) 26,1 [1961].

[9] R.Riemschneider,G.Engelmann u.K.Rosswitz,Z.Naturforsch. 11b,172, [1956].

[10] N.O.Brace,J.Amer.Chem.Soc.77,4157 [1955].

[11] A.Kailan,Z.phys.Chem.87,619 [1914] ; A.Skrabal u.E.Raith, Mh.Chem.42,245 [1921].

[12] F.Matossi u.H.Aderhold,Z.f.Phys.68,683 [1931].

[13] A.Eucken,K.L.Wolf,Hand-u.Jahrbuch d.chem.Phys.B.9, Abschnitt VI,S.417,Ramanspektren,K.W.F.Kohlrausch.

[14] B.Schrader,F.Nerdel u.G.Kresze,Z.analyt.Chem.170,43 [1959].

[15] K.Rast u.W.Münster,Ber.dtsch.chem.Ges.55,1051,3727 [1922]; Gattermann-Wieland,36.Auflage,S.80 [1954].

[16] J.L.Andrae,Z.phys.Chem.76,491 [1911].

[17] P.H.Hermann,Z.phys.Chem.113,337 [1924].

[18] F.Weygand,K.G.Kinkel u.D.Tietjen,Ber.dtsch.chem.Ges. 83,394 [1950].

LEBENSLAUF

Als Sohn des Gebrauchsgraphikers Kurt Hilscher und seiner Frau Andrée, geb. Thomas, wurde ich, Jean-Claude Hilscher, am 27. Mai 1931 in Paris geboren.

Ich besuchte die Volks- und Oberschule und machte in der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Paulsen-Oberrealschule, Berlin, am 8.6.1951 das Abitur. Im W.S. 51/52 wurde ich an der Freien Universität Berlin immatrikuliert, bestand am 24.11.1954 das Vordiplom und studierte dann zwei Semester an der Universität Tübingen. Zum S.S.57 ging ich an die Freie Universität Berlin zurück und erhielt am 11.6.1958 das Chemie-Diplom mit "gut". Meine Diplom- und Doktorarbeiten wurden bei Prof.Dr. R.Riemschneider im Institut für Biochemie gemacht.

Meine akademischen Lehrer waren :

W.Broser, H.Hellmann, K.F.Jahr, G.Kortüm, H.Lassen, W.Lautsch, R.Lorenz, G.Manecke, K.R.Mehnert, Eu.Müller, K.Plieth, M.Richter, R.Riemschneider, W.Rüdorff, P.W.Schenk, B.Schmidt, I.Stranski, K.Ueberreiter, K.Vetter, G.Wittig.

Vervielfältigt: W. H I L K E , Berlin W 15,
Joachimstaler Straße 29 Tel.: 91 25 02